
Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität Siloxanverbrückter Pnikogenverbindungen

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
(Dr. rer. Nat.)

am Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Christian Bimbös
aus Neunkirchen

Marburg 2014

Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 18.10.2014
angenommen

Erstgutachter: Prof. Dr. C. von Hänisch
Zweitgutachter: Prof. Dr. S. Dehnen

Tag der Disputation: 21.10.2014
Hochschulkennziffer: 1180

Die vorliegende Arbeit ist unter Anleitung von Prof. Dr. Carsten von Hänisch am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg im Zeitraum August 2011-September 2014 angefertigt worden.

Für Elias

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Allgemeines.....	1
1.2	Siloxane: Bindungsmodelle und einfache Komplexe	3
1.3	Heterosiloxane und metallorganische Verbindungen auf Siloxanbasis	9
1.3.1	Organometallosiloxane.....	9
1.3.2	Bifunktionalisierte Heterosiloxanverbindungen des Phosphors und Arsens	13
1.3.3	Phosphor- und Arsenderivate des 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxans.....	13
1.3.4	Phosphor- und Arsenderivate des 1,1,3,3-Tetraisopropyldisiloxans.....	16
2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	22
3	Ergebnisse und Diskussion	24
3.1	Bicyclische Siloxanverbindungen mit Elementen der Gruppe 15: Darstellung von $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (1) und $[\text{Bi}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (2).....	25
3.2	Koordinationsverbindungen der bicyclischen Siloxanverbindungen mit Elementen der Gruppe 15.....	31
3.2.1	Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (3)	31
3.2.2	Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (4).....	34
3.2.3	Darstellung der Verbindungen $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (5) und $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{GaEt}_3]_2$ (6)	36
3.2.4	Vergleich und Trends der Bicyclen und deren Koordinationsverbindungen	40
3.2.5	Umsetzungen der Käfigverbindungen mit Salzen schwach koordinierender Anionen: Synthese von $[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ (7) und $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{Na}\{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}]_2$ (8).....	43
3.3	Siloxanverbrückte Pnikogenverbindungen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten	51
3.3.1	Synthese von $[\text{As}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2]$ (9)	51
3.3.2	Synthese von $[\text{As}_6\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_3]$ (10) und NMR-spektroskopische Untersuchungen	55
3.3.3	Vergleich der Umsetzungen von $[(\text{ESi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ (E = P, As) mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	64

3.4	Synthese siloxanstabilsierter Oligophosphane auf Basis von $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$	74
3.4.1	Synthese von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Si}i\text{Pr}_2\}]$ (11)	75
3.4.2	Synthese von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Si}_2\text{Me}_4\}]$ (12)	76
3.4.3	Synthese von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{P}t\text{Bu}\}]$ (13).....	79
3.4.4	Synthese von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PNEt}_2\}]$ (14).....	82
3.4.5	Synthese von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PPh}t\text{Bu}\}_2]$ (15).....	84
3.5	Untersuchungen zum Einfluss des sterischen Anspruchs der organischen Substituenten bei der Darstellung siloxanverbrückter Pnikogenverbindungen	86
3.5.1	Synthese von 1,3-Dichlor-1,1-ditertbutyl-3,3-dimethyldisiloxan und Umsetzung mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$	86
4	Zusammenfassung	92
5	Summary.....	98
6	Experimenteller Teil	104
6.1	Arbeitstechniken & analytische Methoden	104
6.1.1	Arbeitstechniken.....	104
6.1.2	Analytische Methoden.....	104
6.1.3	Verwendete Chemikalien	106
6.2	Darstellung der eingesetzten Ausgangsverbindungen.....	106
6.2.1	Darstellung von $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{O}$	106
6.2.2	Darstellung von $(\text{HSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$	107
6.2.3	Darstellung von $(\text{ClSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$	107
6.2.4	Darstellung von $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$	108
6.2.5	Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$	108
6.2.6	Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$	109
6.2.7	Darstellung von $(\text{H}_2\text{PSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$	109
6.2.8	Darstellung von $(\text{HPSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$	110
6.2.9	Darstellung von $\text{HSi}t\text{Bu}_2\text{OH}$	111
6.2.10	Darstellung von $\text{HSi}t\text{Bu}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$	111
6.2.11	Darstellung von $\text{ClSi}t\text{Bu}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl}$	112
6.3	Darstellung bicyclischer, siloxanverbrückte, Pnikogenverbindungen	112
6.3.1	Darstellung von $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (1).....	112
6.3.2	Darstellung von $[\text{Bi}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (2).....	113
6.3.3	Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (3)	114
6.3.4	Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (4)	114

6.3.5	Darstellung von $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (5).....	115
6.3.6	Darstellung von $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{GaEt}_3]_2$ (6).....	115
6.3.7	Darstellung von $[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ (7)	116
6.3.8	Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{Na}\{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}]_2$ (8)	116
6.4	Siloxanverbrückte Pnikogenverbindungen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten	117
6.4.1	Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2]$ (9).....	117
6.4.2	Darstellung von $\text{As}_6\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_3]$ (10)	118
6.4.3	Nachweisreaktion einer reaktiven Spezies (IIa/IIb) (siehe Kapitel 3.3.3)	119
6.5	Synthese siloxanstabilsierter Oligophosphane auf Basis von $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$	119
6.5.1	Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Si}i\text{Pr}_2\}]$ (11).....	119
6.5.2	Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Si}_2\text{Me}_4\}]$ (12).....	120
6.5.3	Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PtBu}\}]$ (13)	121
6.5.4	Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PNEt}_2\}]$ (14)	122
6.5.5	Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PPh}t\text{Bu}\}_2]$ (15).....	123
6.6	Untersuchungen zum Einfluss des sterischen Anspruchs der organischen Substituenten bei der Darstellung siloxanverbrückter Pnikogenverbindungen	123
6.6.1	Darstellung von $[\{\text{HP}(\text{Si}t\text{Bu}_2)_2\text{O}\}\{\text{P}(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}\{\text{Li}(\text{thf})_3\}]$ (16) und $[\{\text{HP}(\text{Si}t\text{Bu}_2)_2\text{O}\}\{\text{P}(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}\{\text{Li}(\text{dme})_2\}]_2$ (17).....	123
7	Kristallstrukturanalyse	125
7.1	Allgemeines.....	125
7.2	Kristallstrukturdaten.....	126
7.2.1	$[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (1)	126
7.2.2	$[\text{Bi}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (2).....	127
7.2.3	$[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (3).....	128
7.2.4	$\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (4)	129
7.2.5	$[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (5)	130
7.2.6	$[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{GaEt}_3]_2$ (6).....	131
7.2.7	$[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ (7).....	132
7.2.8	$[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{Na}\{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}]_2$ (8).....	133
7.2.9	$[\text{As}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2]$ (9).....	134
7.2.10	$\text{As}_6\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_3]$ (10).....	135
7.2.11	$[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Si}i\text{Pr}_2\}]$ (11).....	136
7.2.12	$[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Si}_2\text{Me}_4\}]$ (12).....	137

7.2.13	$[[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{PtBu\}]]$ (13).....	138
7.2.14	$[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{PNEt_2\}]$ (14)	139
7.2.15	$[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{PPh_tBu\}_2]$ (15) (vorläufig)	140
7.2.16	$[\{HP(Si_tBu_2)_2O\} \{P(SiMe_2)_2O\} \{Li(thf)_3\}]$ (16).....	141
7.2.17	$[\{HP(Si_tBu_2)_2O\} \{P(SiMe_2)_2O\} \{Li(dme)_2\}]_2$ (17) (vorläufig).....	142
8	Anhang.....	143
8.1	Abbreviationsverzeichnis	143
8.2	Nummerierung der Verbindungen.....	144
9	Literaturverzeichnis	145

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Struktur der Verbindung $\text{Li}@\text{[P}_2\{(\text{Si}^i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_2\}]^+$ im Kristall.	9
Abbildung 2: Ausschnitt eines polynuklearen Clusters u.a. aus Co- und Na-Ionen.....	13
Abbildung 3: Kristallstruktur von $\text{[P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ und $\text{[As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ im Festkörper.	14
Abbildung 4: Kristallstruktur von $\text{[P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3\text{][AlEt}_3\text{]}_2$ im Festkörper	15
Abbildung 5: Kristallstruktur von $\text{[P}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ im Festkörper	16
Abbildung 6: Molekülstruktur von 1 im Kristall.	26
Abbildung 7: Molekülstruktur von 2 im Kristall.	27
Abbildung 8: Blick entlang der E-E-Verbindungsachse von $\text{[E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$	30
Abbildung 9: Molekülstruktur von 3 im Kristall.	32
Abbildung 10: Molekülstruktur von 3 im Kristall.	33
Abbildung 11: Molekülstruktur von 4 im Kristall.	35
Abbildung 12: Molekülstruktur von 5 im Kristall.	37
Abbildung 13: Molekülstruktur von 6 im Kristall.	37
Abbildung 14: Molekülstruktur von 2 und 5 im Kristall.	40
Abbildung 15: Umsetzung der bicyclischen Verbindung $\text{[Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (2)	44
Abbildung 16: Molekülstruktur von 7 im Kristall.	46
Abbildung 17: Molekülstruktur von 8 im Kristall.	47
Abbildung 18: Ausschnitt der Koordination des Na-Kations in $\text{[Na}\{\text{Al}(\text{OR}_\text{F})_4\}]_2\text{-[As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (8).....	49
Abbildung 19: Molekülstruktur von 9 im Kristall.	52
Abbildung 20: Darstellung der oben beschriebenen Torsion in 9 entlang verschiedener Blickrichtungen.	54
Abbildung 21: Molekülstruktur von 10 im Kristall.	57
Abbildung 22: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR von Verbindung 10	58
Abbildung 23: Auftragung der Si-O-Si-Winkel gegen die experimentell gefundenen, zugehörigen $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte der Verbindungen aus Tabelle 15.	61
Abbildung 24: Auftragung des Si-O-Si-Winkels gegen die Si-O-Bindungslänge in der Modellverbindung $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ nach JORGENSEN et al.	62

Abbildung 25: Auftragung der Si-O-Bindungslänge gegen den Si-O-Si-Winkel der aus Tabelle 15 entnommenen Verbindungen.	63
Abbildung 26: Ein zeitabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment zeigt die vermeintliche Umlagerung der Verbindung III zu IV bei 25°C.....	67
Abbildung 27: Graphische Auftragung des Terms $\ln[\text{III}t]/[(\text{III}0)]$ gegen die Zeit t	69
Abbildung 28: Erhaltenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Nachweis-Diels-Alder- Reaktion der reaktiven Spezies IIb	71
Abbildung 29: Molekülstruktur von 11 im Kristall.	75
Abbildung 30: Molekülstruktur von 12 im Kristall.	77
Abbildung 31: Molekülstruktur von 13 im Kristall.	79
Abbildung 32: Ausschnitt der P_9 - und P_8 -Substrukturen des violetten (Hittorfschen) Phosphors sowie Projektion einer Röhre entlang der Röhrenachse. Dazu im Vergleich das Schweratomgerüst von 13	81
Abbildung 33: Blick entlang der P-P-Kernverbindungsachse der Brückenkopfatome zeigt die Abwinklung des zentralen P-Atoms der P_3 -Kette in 13	81
Abbildung 34: Molekülstruktur von 14 im Kristall.	82
Abbildung 35: Blick entlang der P-P-Kernverbindungsachse der Brückenkopfatome zeigt die Abwinklung des zentralen P-Atoms der P_3 -Kette in 14	83
Abbildung 36: Vorläufige Molekülstruktur von 15 im Kristall.....	84
Abbildung 37: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von 15 mit Aufspaltung des Enantiomeren- gemisches/-Mesoverbindung.....	85
Abbildung 38: Molekülstruktur von 16 im Kristall.	88
Abbildung 39: Molekülstruktur von 17 im Kristall.	90

Schemenverzeichnis

Schema 1: Allgemeine Formel linearer Siloxane, Hexamethyldisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan.....	1
Schema 2: Modelle der Bindungssituation eines Siloxans	4
Schema 3: Analogie zwischen Kronenethern und den Cyclosiloxanen.....	6
Schema 4: Beispiele zweier Host-Guest-Komplexe von Cyclosiloxanen.	6
Schema 5: Born-Haber-Kreisprozess für die Bildung eines Komplexes $[\text{LiD}_n]^+[\text{X}]$	8
Schema 6: Vergleich des [2.1.1] Kryptanden und des bicyclischen Phosphanylsiloxans $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_2\}]$	8
Schema 7: Darstellung von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe-SiMe}_2\text{OER}_2]_2$ (E = B, Al, Ga, In; R = Me) durch thermische Alkaneliminierung.	10
Schema 8: Darstellung eines achtgliedrigen $\text{B}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ -Cycluses nach Roesky.....	10
Schema 9: Darstellung eines zeolithartigen Metallosiloxans nach Roesky.....	11
Schema 10: Darstellung eines zeolithartigen Metallosiloxans nach Roesky.....	11
Schema 11: Synthese der bicyclischen Verbindungen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (E = P, As).....	14
Schema 12: Einfluss des sterischen Anspruchs der organischen Substituenten auf den Reaktionsverlauf von 1,3-Dichlor-1,1,3,3-Tetraorganodisiloxane mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$	17
Schema 13: Verschiedene Produktspektren der Reaktion von 1,3-Dichlor-1,1,3,3-Tetraisopropyldisiloxan mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{EH}_2]$ für E = P, As.....	18
Schema 14: Reaktionen des erhalten Gemisches zweier Arsanyldisiloxane mit den Erdalkalimetallsilazaniden $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (mit M = Ca, Sr, Ba).....	19
Schema 15: Darstellung des fünfgliedrigen Cyclus $(\text{HPSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$ und schematische Darstellung der Metallkomplexe oktaedrischer Gestalt.....	20
Schema 16: Umsetzung der deprotonierten Spezies $[\{(\text{PSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}]^{2-}$ mit 1,2-Dibromethan als Oxidationsmittel führt zur Bildung einer neuen Spezies mit unerwartetem Strukturmotiv.....	20
Schema 17: Synthese der bicyclischen Siloxanverbindungen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ für E = P, As, Sb (1), Bi (2).	25
Schema 18: Synthesepfade der bicyclischen Verbindungen $[\text{E}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2]$	52
Schema 19: Deprotonierung und anschließende Oxidationsreaktion von $(\text{HESi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$...	56

Schema 20: Schematische Orbitaldarstellung des Zusammenhangs der Orbitalüberlappung und Winkel nach Jorgensen.	62
Schema 21: Oxidationsprodukte der Umsetzungen von $[(\text{ESiPr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	64
Schema 22: Mögliche Struktur motive der Umsetzungen von $[(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, tatsächlich wurde aber nur das unten rechts gezeigte Produkt bisher isoliert.	65
Schema 23: Postulierter Reaktionsverlauf zur Bildung von $\text{P}_4[\{\text{SiPr}_2\}_2\text{O}]_2$ (IV).	66
Schema 24: Nachweisreaktion von IIb in einer Diels-Alder-Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien.	70
Schema 25: Reaktionsprofil für $[\text{P}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_2]$ (BP86/TZVPP): Quantenchemisch berechneter Reaktionsverlauf der postulierten Oxidationsspezies $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}]$ zu $[\text{P}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_2]$ mit Strukturen der berechneten Intermediate und Übergangszustände.	73
Schema 26: Synthesepfade der Verbindungen 11-15 ausgehend von der achtegliedrige cyclische Verbindung $[\text{HP}(\text{SiPr}_2)_2\text{O}]_2$	74
Schema 27: Durch Koordination der käfigartigen Verbindung $[\text{P}_2(\text{Si}_2\text{Me}_4)_3]$ mit BH_3 kommt es zu einer Verkürzung der Si-Si-Bindung, was von Driess et al. auf das Wegfallen einer Konjugation $n_E \rightarrow \sigma_{\text{SiSi}}^*$ zurückgeführt wird	79
Schema 28: Synthese des 1,1-Dichlor-1,1-Dimethyl-3,3-ditertbutyldisiloxans nach einer modifizierten Synthese von Klingenbiel et al.	87
Schema 29: Synthese der bicyclischen Siloxanverbindungen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ für E = P, As, Sb (1), Bi (2).	92
Schema 30: Syntheschema der in dieser Arbeit beschriebenen Lewis-Säure-Base-Addukte der käfigartigen Verbindungen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ mit verschiedenen Lewis-aciden Metallzentren.	93
Schema 31: Dimerisierung der käfigartigen Verbindung $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ zu $[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ (7).	94
Schema 32: Deprotonierung und anschließende Oxidationsreaktion von $(\text{HESiPr}_2)_2\text{O}$...	95
Schema 33: Syntheschema der Verbindungen $[\{\text{P}(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{X}\}]$	96
Schema 34: Vergleich der erhaltenen Produkte der Reaktionen der Dichlorotetraalkyldisiloxane mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Alkylsubstituenten des Siloxans.	97
Scheme 35: Synthesis of the bicyclic siloxane compounds $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ with E = P, As, Sb (1), Bi (2).	98

Scheme 36: Synthesis route for Lewis-acid-base adducts of the cage like compounds [E ₂ {(SiMe ₂) ₂ O} ₃] with different Lewis-acid metal centres	99
Scheme 37: Molecular structure of the dimeric compound [As ₄ {(SiMe ₂) ₂ O} ₆] (7) obtained from the bicyclic compound [As ₂ {(SiMe ₂) ₂ O} ₃].	100
Scheme 38: Deprotonation and subsequent oxidation of the cyclic compounds (HESi <i>i</i> Pr ₂) ₂ O for E = P, As lead to two different compounds and structural motifs respectively.	101
Scheme 39: Synthesis of the compounds [{P(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O] ₂ }{X}].	102
Scheme 40: Comparison of the products obtained from the reactions of dichloro- tetraalkyldisiloxanes with [Li(dme)PH ₂] as a function of the steric demands of the alkyl substituents of the siloxane.	103

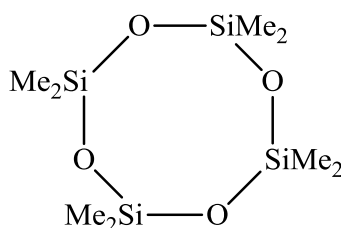
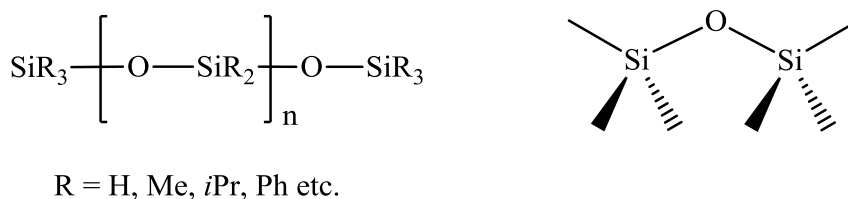
Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 1 .	26
Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 2 .	27
Tabelle 3: Überblick ausgewählter Bindungslängen und -winkel von $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ für E = P, As, Sb, Bi.	29
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 3 .	32
Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 4 .	34
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 5 .	36
Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 6 .	38
Tabelle 8: Überblick ausgewählter Strukturparameter einiger zu 5 und 6 ähnlicher, in der Literatur beschriebener Koordinationsverbindungen.	39
Tabelle 9: Überblick ausgewählter Bindungslängen und -winkel der käfigartigen Verbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ für E = P, As, Sb sowie deren Koordinationsverbindungen mit $AlEt_3$.	41
Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 7 .	46
Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 8 .	48
Tabelle 12: Vergleich einiger Bindungslängen und -winkel zwischen der freien Käfigverbindung $[As_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ und dessen Addukten	49
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 9 .	53
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 10 .	57
Tabelle 15: Überblick der Siloxanwinkel, Si-O-Bindungslängen und der zugehörigen $\delta(^{29}Si)$ -Werte.	60
Tabelle 16: ^{29}Si -NMR-Verschiebungen einiger Cyclosiloxane.	61
Tabelle 17: Gewonnene Daten aus dem zeitabhängiges $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Zeitexperiment (Abbildung 26).	68
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 11 .	76
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 12 .	77
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 13 .	80
Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 14 .	82
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 16 .	88
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung 17 .	90

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Siloxane stellen kettenförmige oder cyclische Verbindungen der allgemeinen Formel $R_3Si-[OSiR_2]_n-OSiR_3$ bzw. im Falle cyclischer Siloxane $[R_2SiO]_n$ ¹ dar, denen die abwechselnde Abfolge eines Sauerstoffatoms mit einem Siliciumatom im Rückgrat gemein ist (daneben gibt es auch höher aggregierte Siloxane, vide infra, u.a. Silsesquisiloxane). Bei diesen Verbindungen sind die freien Valenzen der Siliciumatome meist durch Alkylgruppen (am häufigsten mit $R = Me, Ph$) oder Wasserstoffatome abgesättigt (siehe Schema 1).



Schema 1: Allgemeine Formel linearer Siloxane, Hexamethyldisiloxan und Octamethylcyclotetrasiloxan (v.l.n.r.).

Für ihre Anwendungsgebiete von eminenter Bedeutung ist dabei die alternierende Abfolge von Silicium- und Sauerstoffatomen, da die Natur der Silicium-Sauerstoff-Bindung, aufgrund ihrer sehr hohen Bindungsstärke (circa 444 kJ/mol)^[1], diesen

¹ Cyclische Siloxane werden in der Fachliteratur oft als D_n abgekürzt, wobei D für die Organylsiloxanrepetiereinheit steht und n die Anzahl der Einheiten (diese allgemeine Schreibweise bezieht sich auf den Funktionalisierungsgrad mit weiteren Siloxaneinheiten, hier für di-(D-) funktionellen Silicium, daneben werden auch die Bezeichnungen für mono- (M-), di-(D-), tri-(T-) und tetra-(Q-) funktionellen Silicium verwendet). In Schema 1 ist entsprechend Octamethylcyclotetrasiloxan als D_4 zu bezeichnen und in Schema 3 Dodecamethylcyclohexasiloxan als D_6 .

Verbindungen eine sehr hohe Stabilität verleiht. Dies macht sie anderen Kunststoffen überlegen, da diese meist schwächere Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen (circa 345 kJ/mol)^[1] aufweisen. Die unpolaren, frei drehbaren, organischen Reste der Siloxane schirmen zudem das polare Silicium-Sauerstoffrückgrat sehr gut ab und erschweren so etwaige polare Reaktionen am Rückgrat.

Eine besondere Bedeutung kommt den oligomeren oder polymeren alkylsubstituierten Siloxanverbindungen zu, welche als Silikone bezeichnet werden. Der Begriff Silikon wurde 1901 von KIPPING ohne genaue Kenntnis der Konstitution dieser Verbindungsklasse eingeführt,² um die Verbindungen mit der Formel R_2SiO in Anlehnung an die Klasse der Ketone zu benennen (silico-ketone), verweist also auf die Analogie der Kohlenstoff- bzw. Siliciumsauerstoffverbindungen.^[2] Silikone können abhängig von ihrer Kettenlänge und des Vernetzungsgrades flüssig (sog. Silikonöle), zähflüssig oder fest sein. Industriell hergestellte Silikone sind in der Regel Polydimethylsiloxane, die sich unter anderem durch eine geringe Oberflächenspannung, thermische Beständigkeit und geringe intermolekulare Wechselwirkungen auszeichnen. Daneben wird der Begriff Silikon auch für komplexere Derivate des Polydimethylsiloxans verwendet, wobei Methylgruppen durch andere funktionelle Gruppen ersetzt werden. Dadurch sind viele Eigenschaften dieser Verbindungsklasse sehr gut zu steuern, wie etwa Schmierfähigkeit, Härte und Elastizität. Die Silicium-Sauerstoff-Bindung verleiht dem Siloxan hierbei eine außerordentliche chemische und thermische Belastbarkeit, weshalb sie ein sehr breites Anwendungsspektrum finden können, wie z.B. in der Medizin (Implantate), Waschmittel, Kosmetika, Pflegemittel, Konservierungsstoffen, Seifen oder größeren industriellen Anwendungen wie z.B. in der Papierproduktion oder als Weichmacher et cetera. Die Bedeutung der Silikone wird nicht zuletzt durch ihr außerordentlich großes Jahresproduktionsvolumen unterstrichen, wodurch sie zu den HPV-Chemikalien (High Production Volume, meist definiert durch ein Jahresproduktionsvolumen > 1000 t) gehören.^[3]

Durch diese vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten und die daraus resultierende erhöhte Exposition von Mensch und Natur mit Siloxanen wurde das gesundheitliche und ökologische Risikopotential dieser Verbindungsklasse in den letzten Jahren erneut rege

² Frederic Stanley Kipping (1863-1949) entdeckte durch Reaktionen mit den damals neu entdeckten Grignard-Reagenzien erstmals polymere Siliciumorganoverbindungen. Seine Arbeiten legten den Grundstein zum Aufbau der weltweiten Silikonchemie.^[8]

diskutiert und neu bewertet. Lange galten diese Verbindungen als gesundheitlich unbedenklich, aber inzwischen mehren sich Untersuchungen, die zumindest auf ein Risikopotential hindeuten. Die Daten hierzu sind bisher spärlich gesät, doch weisen erste Studien auf gesundheitliche Folgen wie Schädigung der Leber, Niere, Lunge oder gar kanzerogene Wirkung hin. Seit einigen Jahren ist bereits das Octamethylcyclotetrasiloxan (D_4 , siehe Schema 1) in der EU als gefährlich eingestuft.^[4-7]

Die Darstellung der meisten Siloxane und Silikone erfolgt durch kontrollierte Hydrolyse entsprechender Chlorsilane, welche in der Regel aus der MÜLLER-ROCHOW-Synthese erhalten werden, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und dann bei höherer Temperatur oder Anwesenheit von Katalysatoren durch Polykondensationsreaktionen der entsprechender Silanole zu den Siloxanen umgesetzt werden. Dabei entscheidet die Funktionalität der Chlorsilane (Mono-, Di-, Tri-, Tetrachlorsilan) über Kettenlänge, Linearität und Vernetzungsgrad, was sich in vielen technischen Prozessen sehr gut beherrschen lässt.^[8,9]

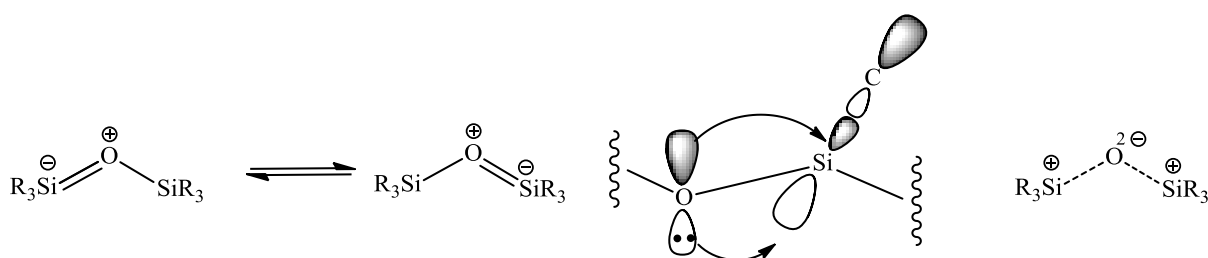
1.2 Siloxane: Bindungsmodelle und einfache Komplexe

Die oben erwähnte Stabilität der Silicium-Sauerstoff-Bindung wird in der Literatur oftmals einer negativen Hyperkonjugation der freien Elektronenpaare n_O des Sauerstoffatoms mit σ^*_{SiC} -Akzeptororbitalen am Siliciumatom (früher wurden vakante d-Orbitale als Akzeptororbitale diskutiert) zugeschrieben (Schema 2).^[10] Dadurch wird ein partieller Doppelbindungscharakter der Silicium-Sauerstoff-Bindung erhalten und somit die Bindung gestärkt (damit einhergehend ebenfalls der größere Bindungswinkel und kurze Bindungslänge).^[11] Dieser Effekt (und damit zusammenhängend auch der α -/ β -Si-Effekt) wird in vielen chemischen Reaktion und Anwendungen ausgenutzt, wie etwa der BROOK-Umlagerung, PETERSON-Olefinierung, Schutzgruppenchemie, Hydrosilylierung oder Gruppentransferreagenzien et cetera.

Ebenfalls erfährt die Beschreibung der negativen Hyperkonjugation in der Siloxanbindung Zustimmung durch die *Bent'sche Regel*^[12], da die hohe Elektronegativitätsdifferenz zwischen Si und O einen hohen s-Charakter der Bindung impliziert und so einen großen Si-O-Si-Winkel diktiert, wie von WEST et. al. angemerkt wird.^[13] Darin vergleichen sie die Si-O-Bindung eines Siloxans mit der C-O-Bindung in DME und merken an, dass das zur Bindung beitragende Orbital des Sauerstoffatoms in

DME über 72% p-Orbitalcharakter verfügt, wohingegen das entsprechende Orbital in einer Siloxanbindung nur 55% p-Orbitalcharakter besitzt und führen dies in Übereinstimmung mit der *Bent'sche* Regel zur Begründung der großen Si-O-Si-Winkel in Siloxanen an.

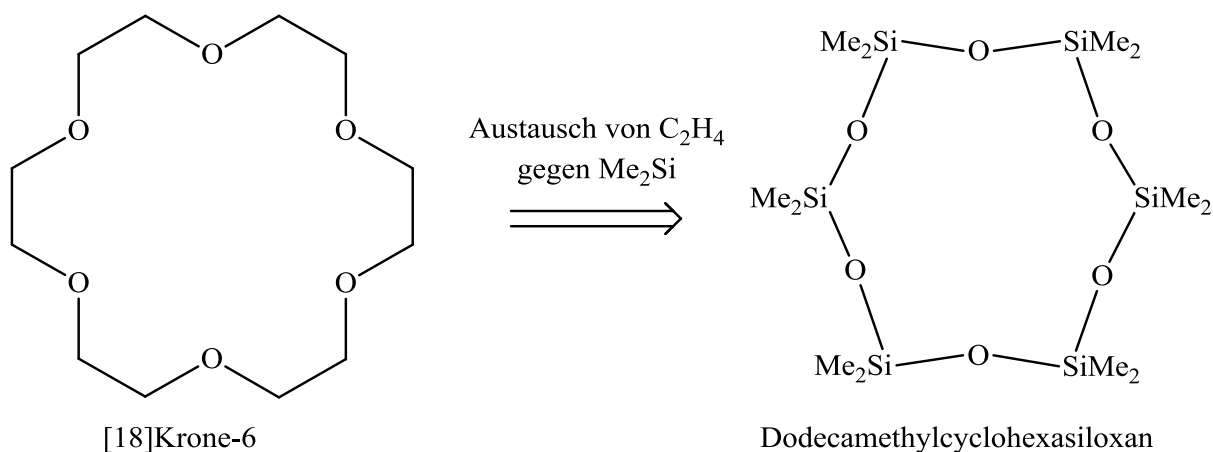
Das Bild der negativen Hyperkonjugation $n_O \rightarrow \sigma_{SiC}^*$ (bzw. auch des α/β -Si-Effekts) zwischen Sauerstoff und Silicium erklärt nicht nur die außerordentliche Stärke der heteronuklearen Bindung, sondern steht auch im Einklang mit der allgemeinen Beobachtung der gemeinhin als schlecht geltenden komplexiven Eigenschaften der Siloxane.^[10,14,15] Das Ausmaß der reduzierten Elektronendichte am Sauerstoffatom und das diesbezüglich zur Folge habende Unvermögen der Siloxane als LEWIS-Base zu agieren, ist durch diesen Umstand besonders augenfällig, selbst mit den starken LEWIS-Säuren wie BCl_3 oder BF_3 keine Addukte bilden zu können. Nach ähnlichen Gesichtspunkten sind bisher nur in sehr seltenen Fällen Wasserstoffbrückenbindungen bei Siloxanen konstatiert worden.^[16–18] In der Datenbank des *Cambridge Crystallographic Data Centre*^[19] werden über 2000 Verbindungen beschrieben, die über eine Si-O-Si-Siloxaneinheit verfügen, davon ist nur von dreien bekannt, in der Lage zu sein, als Akzeptor für Wasserstoffbrückenbindungen fungieren zu können.^[18,20–22] Von WEST et al. wird das Unvermögen Wasserstoffbrückenbindungen bilden zu können, als Konkurrenz zweier kompetitiver Wechselwirkungen, der intramolekularen Hyperkonjugation $n_O \rightarrow \sigma_{SiC}^*$ und der intermolekularen $n_O \rightarrow \sigma_{HX}^*$ Wechselwirkung der Wasserstoffbrücke, umschrieben.^[23]



Schema 2: Modelle der Bindungssituation eines Siloxans: links das Bild der p-Rückbindung anhand mesomerer Grenzformeln und vereinfachter Orbitaldarstellung, rechts die ionische Beschreibung der Bindung.^[18,24]

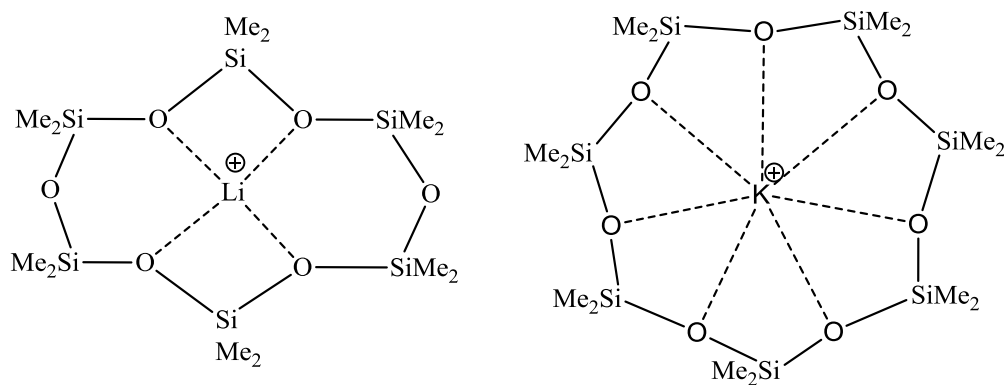
Tatsächlich aber ist der Grund für die reduzierte LEWIS-Basizität eines Siloxans, bzw. auch der kurzen Si-O-Bindungslänge und des größeren Si-O-Si-Bindungswinkels, noch immer Gegenstand aktueller Forschung und wissenschaftlich kontroversen Disputs.^[13,18,23,25,26] Das Bild der negativen Hyperkonjugation impliziert einen Ladungstransfer vom sehr elektronegativen Sauerstoffatom zu dem sehr elektropositiven Siliciumatom, ein Vorgang der also das Prinzip der Elektronegativität ad absurdum führen würde. Seit einigen Jahren wird der Si-O-Bindung ein hoher ionischer Bindungsanteil zugesprochen. Die Siloxanbindung kann als eine durch nahezu O^{2-} - und SiR_3^+ -Ionen aufgebaute Einheit beschrieben werden, so steht ex hypothesi sowohl der hohe Si-O-Si-Bindungswinkel, erzeugt durch sterische und elektrostatische Repulsion der geladenen SiR_3^+ -Ionen, als auch der geringe Bindungsabstand von 163.4 pm (Summe der Kovalenzradien 183 pm^[24]) im Einklang mit eben jenem ionischen Bindungsmodell. *Ab initio* Berechnungen der Partialladungen an der Modellverbindung $H_3SiOSiH_3$ zeigen tatsächlich eine der Elektronegativitätsverteilung entsprechende Ladung von -1.72 *e* an den Sauerstoffatomen und +0.86 *e* an den SiH_3 -Gruppen, was das Bild der ionischen Bindung bestärkt und dem Bild einer p-Rückbindung $n_O \rightarrow \sigma_{SiC}^*$ zumindest formal widerspräche (Schema 2).^[24,27] A priori implizierte diese hohe negative Partialladung am Sauerstoff allerdings eher eine erhöhte statt reduzierte LEWIS-Basizität, und entsprechend wird, da experimentelle Befunde dem eindeutig widersprechen, ebenfalls die ionische Bindungsbeschreibung ihrer Grenzen verwiesen. In der neueren Literatur werden beide Modelle zur Diskussion der Natur der Si-O-Bindung herangezogen und teilweise unterschiedlich und kontrovers bewertet.^[10,11,13,14,18,23,25,26,28–30] Manche Autoren bezeichnen die Si-O-Bindung, die wohl wichtigste und häufigste Bindung der Erdkruste, daher auch als „the elusive bond“ (die undefinierbare Bindung).^[18,31]

In der Fachliteratur wird wiederholt ein struktureller Vergleich der Cyclosiloxane mit den in der organischen Chemie sehr gut erforschten und erprobten Verbindungsklassen der Kronenether bzw. auch Kryptanden dargestellt. Der Vergleich rührt von der Abfolge der Donor-Sauerstoffatome in beiden Verbindungen her, die im Falle der Kronenether durch je eine C_2H_4 -Einheit und im Falle der Siloxane durch eine SiR_2 -Einheit verbunden werden (Schema 3). Daher ist auch der Begriff des Silakronenethers gebräuchlich.^[14,32]



Schema 3: Analogie zwischen Kronenethern und den Cyclosiloxanen.^[10,33,34]

Den im Vergleich zu organischen Ethern drastisch schlechteren koordinativen Eigenschaften der Siloxane zum Trotz, war es in den vergangenen 20 Jahren dennoch möglich erste Siloxan-Metallkomplexe unter besonderen Bedingungen zu erhalten.



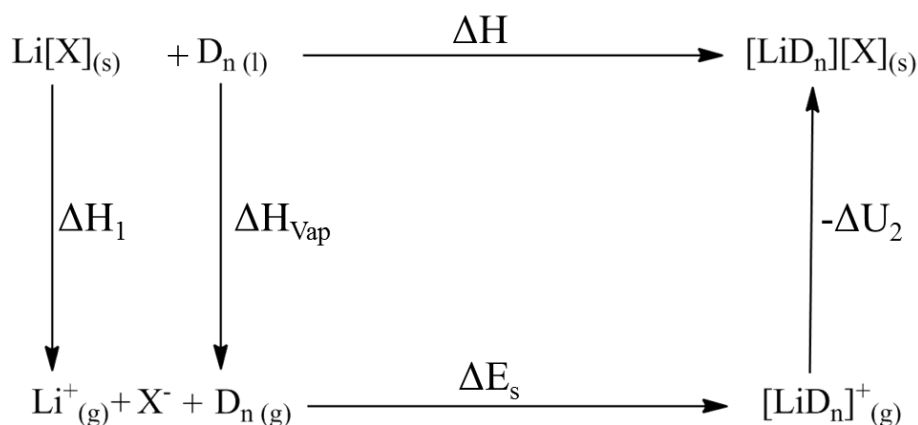
Schema 4: Beispiele zweier Host-Guest-Komplexe von Cyclosiloxanen.^[10,14]

Neben den ersten Zufallsentdeckungen³ gelang die gezielte Synthese eines Cyclosiloxan-Metallkomplexes im Jahre 2006 durch PASSMORE et al. durch die direkte Umsetzung eines Lithiumsalzes mit einem Cyclodimethylsiloxan. Im Gegensatz zu ersten glücklosen Versuchen bezüglich einer direkten Einlagerungsreaktion verwendeten PASSMORE hier ein besonders großes schwach koordinierendes Anion als Gegenion des Lithiums.

Die Gruppe um PASSMORE beschäftigte sich jedoch nicht nur synthetisch mit der Darstellung solcher einfachen Siloxankomplexe, sondern verwendete auch *ab initio* Methoden zur Klärung der Frage nach der Bildung dieser Komplexe, und berechneten die Bindungsenergien (ΔE_B) eines Lithiumkations in cyclischen Siloxanen der Form $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$ (bzw. D_n). Die Rolle des schwach koordinierenden Anions X^- bei der Bildung einer solchen Host-Guest-Verbindung der Form $[\text{Li}(\text{SiMe}_2\text{O})_n]^+X^-$ wird besonders eindrucksvoll im unten stehenden BORN-HABER Kreisprozess belegt (Schema 5). Von PASSMORE et al. wurde berechnet, dass bei Verwendung von beispielsweise LiI ($X = \text{I}$) die aufzubringende Gitterenergie $\Delta U_1 = 730 \text{ kJ/mol}$ und die resultierende Gitterenergie ΔU_2 des Komplexes $[\text{LiD}_n]^+\text{I}^-$ nur 372 kJ/mol beträgt. Die Gitterenergie ΔU_1 von LiI ist deutlich größer als die der Einlagerungsverbindung (ΔU_2) und daher wird die Gesamtenthalpieänderung mit $\Delta H = +66 \text{ kJ/mol}$ positiv und die endotherme Reaktion benachteiligt. Durch Verwendung eines schwach koordinierenden Anions, am Beispiel von $X^- = [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ gezeigt, beträgt die Gitterenergie von LiX $\Delta U_1 = 368 \text{ kJ/mol}$ und die resultierende Gitterenergie des Komplexes $([\text{LiD}_n]^+X^-)$ $\Delta U_2 = 318 \text{ kJ/mol}$. Da die Gitterenergie des schwach koordinierenden Lithiumsalzes $\text{Li}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ ähnlich der Gitterenergie des Host-Guest-Komplexes $[\text{LiD}_n]^+[X]^-$ ist, wird die Gesamtenthalpieänderung mit $\Delta H = -242 \text{ kJ/mol}$ negativ und die Reaktion entsprechend exotherm und thermodynamisch begünstigt. Durch das schwach koordinierende Anion werden demnach also bevorzugte Kation-Anion-Wechselwirkungen reduziert und es kommt zur Bildung dieser relativ schwachen Host-Guest-Komplexe.⁴

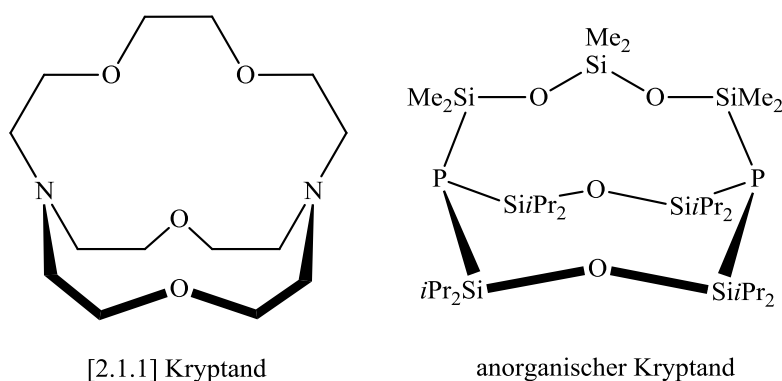
³ Die ersten beschriebenen Einlagerungsverbindungen der allgemeinen Form $[\text{M}(\text{SiMe}_2\text{O})_n]^{n+}$ eines Cyclosiloxans wurden durch Zufall bei Reaktionen erhalten, in denen unbeabsichtigt Silicon-Schliffett in die Reaktionslösungen eingeschleppt wurde.^[14,146] Silicon-Schliffett setzt sich aus Polydimethylsiloxan (>80%), Dimethylcyclsiloxan (unbekannter Ringgröße, <1%) und hydroxylterminierte Dimethylsiloxane (5-10%) zusammen.^[146]

⁴ Das hier gezeigte Rechenbeispiel ist aus ^[10] übernommen, und bezieht sich ursprünglich auf Passmores eigene Ergebnisse aus ^[14].



Schema 5: Born-Haber-Kreisprozess für die Bildung eines Komplexes $[\text{LiD}_n]^+[\text{X}]$.^[10,14]

Die erste Einlagerung eines Lithiumkations in ein anorganisches siloxanbasierendes Kryptandgerüst gelang der Gruppe VON HÄNISCH 2007. Durch Umsetzung der dem [2.1.1]-Kryptanden ähnlichen bicyclischen Phosphanylsiloxanverbindung $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_2\}]$ (Schema 6) mit dem schwach koordinierenden Lithiumsalz $\text{Li}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ wurde die Einlagerungsverbindung $\text{Li}@\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_2\}^+$ isoliert und konnte röntgenographisch untersucht werden (Abbildung 1). Darin ist die Koordination des Lithiumkations zu drei Sauerstoffatomen und eine schwächere (längere) Wechselwirkung zu den Phosphoratomen zu erkennen.



Schema 6: Vergleich des [2.1.1] Kryptanden und des bicyclischen Phosphanylsiloxans



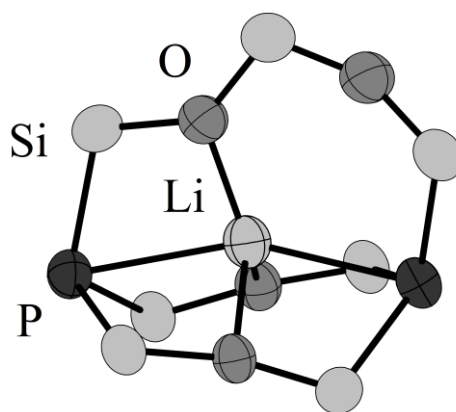


Abbildung 1: Struktur der Verbindung $\text{Li}@\text{[P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_2\}]^+$ im Kristall (die organischen Substituenten sowie das Gegenanion des kationischen Komplexes sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt).^[35]

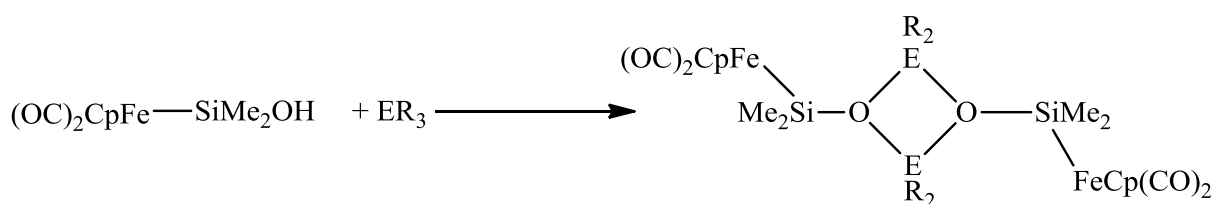
1.3 Heterosiloxane und metallorganische Verbindungen auf Siloxanbasis

Siloxane mit der allgemeinen Formel $\text{R}_3\text{Si}[\text{OSiR}_2]_n\text{OSiR}_3$, bieten eine Vielzahl an Substitutionsmöglichkeiten. Im einfachsten Falle können die organischen Substituenten durch andere Gruppen ersetzt werden (meist $\text{R} = \text{Me}, i\text{Pr}, \text{Ph}, t\text{Bu}$) und das Siloxanrückgrat bleibt unverändert. Durch Substitutionen im Siloxanrückgrat wird hingegen die Gruppe der Heterosiloxane erschlossen, wobei es prinzipiell möglich ist ein Sauerstoff- oder ein Siliciumatom zu substituieren. Bei der Gruppe der Heterosiloxane wird meist ein Siliciumatom durch ein Heteroatom ersetzt, sodass diese zunächst durch die allgemeinen Schreibweise Si-O-X beschrieben werden können (siehe Kapitel 1.3.1); doch kann auch ein Sauerstoffatom im Siloxangerüst ersetzt werden (vergleiche Kapitel 1.3.2).

1.3.1 Organometallosiloxane

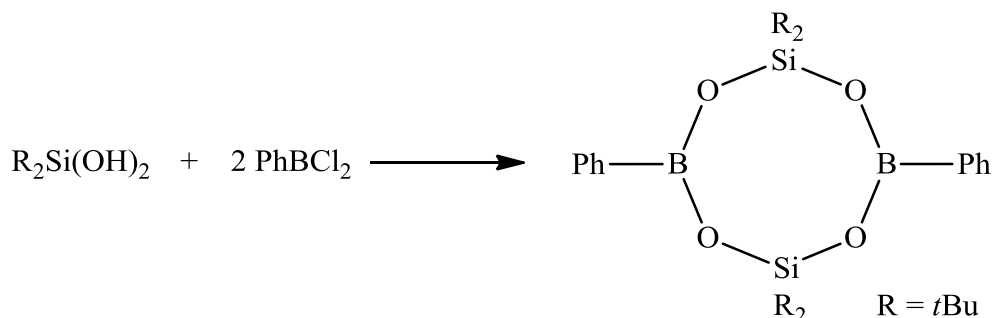
Organometallosiloxane, kurz auch OMS, zeichnen sich durch ein Metall oder metallhaltiges Fragment aus, welches in ein Siloxannetzwerk eingebaut ist (Si-O-X) und ein Siliciumatom substituiert.^[36] In der Literatur werden meist solche Organometallosiloxane aufgeführt, bei denen X ein Metallorganyl oder

Übergangsmetallorganyl ist, im einfachsten Fall als Koordinationsdimer der allgemeinen Form $[R_3Si-O-EMe_2]_2$ ($E = B, Al, Ga, In, R = Me$) beschreibbar.^[37] Am häufigsten werden diese Verbindungen durch basengestützte Kondensation von Silanolen mit Organochlormetallverbindungen^[38] oder durch thermische Alkaneliminierung von Organometallverbindungen mit Silanolen dargestellt.^[39,40] Beispielsweise konnte von MALISCH et al. aus der übergangsmetallsubstituierten Verbindung $Cp(OC)_2Fe-SiMe_2OH$ durch Umsetzung mit Triorganogallanen bzw. -indanen die ersten übergangsmetallsubstituierten Heterosiloxanverbindung der Gruppe 13 erhalten werden.^[41]



Schema 7: Darstellung von $[Cp(OC)_2Fe-SiMe_2OER_2]_2$ ($E = B, Al, Ga, In; R = Me$) durch thermische Alkaneliminierung.^[41]

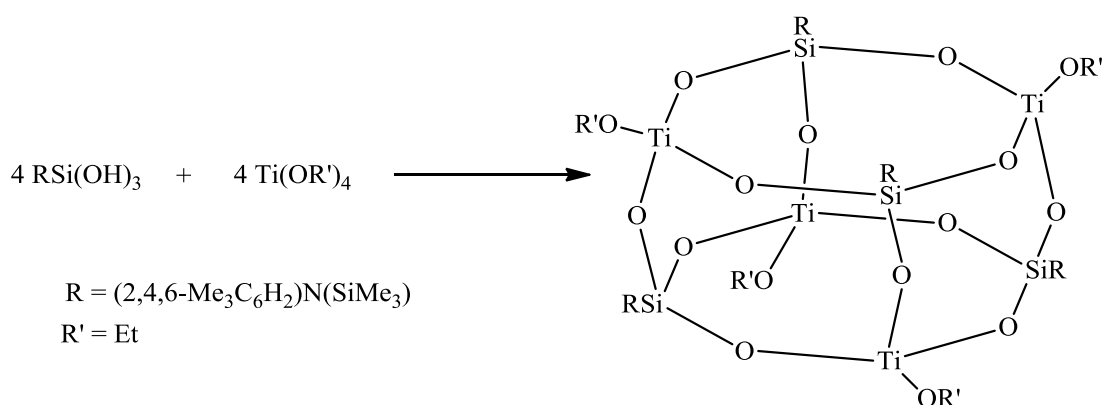
Durch ROESKY et al. wurde gezeigt, dass durch Verwendung von Silandi- oder Silantriolen komplexere zwei- und dreidimensionale Netzwerke erhalten werden können.^[42-44] Die Umsetzung des Silandiols $tBu_2Si(OH)_2$ mit Cl_2BPh liefert ein achthgliedriges Organometallosiloxan bzw. einen Heterosiloxan- $B_2O_4Si_2$ -Cyclus (Schema 8).^[42]



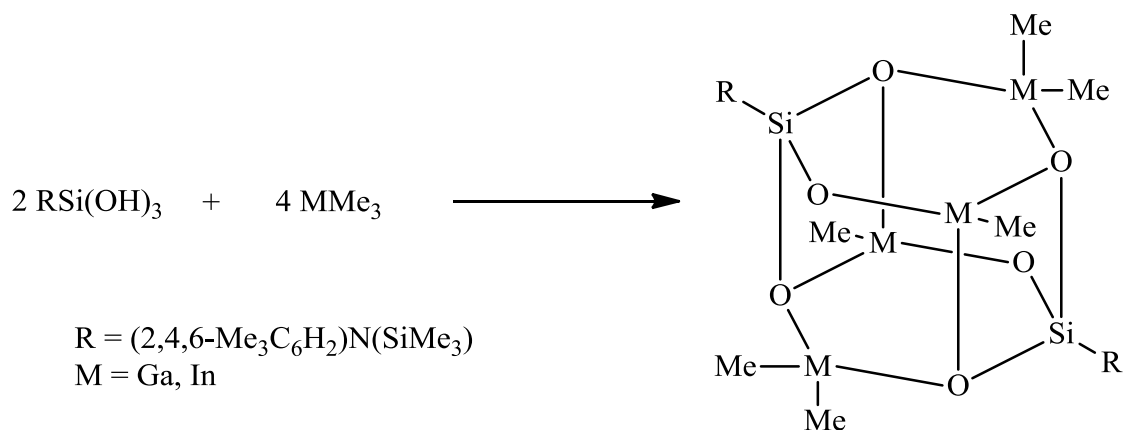
Schema 8: Darstellung eines achthgliedrigen $B_2O_4Si_2$ -Cycluses nach ROESKY.^[42]

Durch die Verwendung von Silantriolen als formal tridentate Liganden, welche durch elektronenreiche Organometallfragmente^[45,46] oder sterisch anspruchsvolle

Substituenten^[47-49] stabilisiert werden (da sie ansonsten sehr einfach zu Siloxanen kondensieren), sind komplexere dreidimensionale Netzwerkstrukturen mit Triorganoverbindungen in Polyedergestalt zu erhalten. So gelang es ebenfalls der Gruppe um ROESKY die unten gezeigten Modellverbindungen, ausgehend von einem sterisch anspruchsvollen Aminosilantriol in einer Reaktion mit $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ (Schema 9) bzw. mit MMe_3 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$; Schema 10), darzustellen.^[40]



Schema 9: Darstellung eines zeolithartigen Metallosiloxans der Gestalt $[(\text{RSiO}_3)_2(\text{MOR}')_2]_2$ nach ROESKY.^[40]



Schema 10: Darstellung eines zeolithartigen Metallosiloxans der Gestalt $[(\text{RSiO}_3)(\text{MMe})(\text{MMe}_2)]_2$ nach ROESKY.^[40]

Durch die strukturelle Verwandtschaft dieser Metallosiloxane zu Zeolithsystemen wird deren Einsatz in der Katalyse bzw. zur mechanistischen Aufklärung von Katalyseprozessen^[49-53] oder Ionenaustauschprozessen^[54,55] diskutiert und auch angewandt. Insbesondere werden übergangsmetalldotierte Siloxanmatrizen in

Oxidationen, Halogenierungen, Cracking sowie Olefinpolymerisierungen verwendet.^[56] Aus den vielen in der Literatur beschriebenen Beispielen^[57] sei an dieser Stelle explizit die Applikation von Gruppe 4 Metallo-Silsesquisiloxankomplexen⁵ in katalytischen Prozessen wie Ethylenpolymerisation, Alkenepoxidierung oder OPPENHAUER Oxidationen genannt. Von Interesse sind diese Verbindungen zudem auch wegen ihrer Fähigkeit als Modellverbindungen Oberflächenprozesse der heterogenen Katalyse aufklären zu können (Katalyseemimetik).^[54]

Auch ist eine große Zahl verschiedener Organometallosiloxane, die zu größeren, käfigartigen Strukturen aggregiert und aus verschiedenen Metallatomen aufgebaut sind, beschrieben worden. Hier sind im Besonderen Studien der letzten Jahre aus dem russischen Raum zu nennen.^[52–56,58] Als Beispiel einer generischen Verbindung sei an dieser Stelle auf eine etwas ältere Studie von LINDEMAN et al. verwiesen, die verschiedene käfigartige Komplexe unterschiedlicher Metallatome mit phenylsubstituierten Silsesquisiloxanen beschreibt. In dem in Abbildung 2 gezeigten Übergangsmetallorganosiloxan bilden zwei Einheiten eines Silsesquisiloxan $[\text{PhSi}(\text{O})\text{O}]_6$ ein über sechs Co-Atome aufgebautes Käfiggerüst aus, in dem ein Chloridanion eingeschlossen ist und welches mit zwei Natriumkationen überkappt wird.

Wie in der obigen Diskussion exemplifiziert, haben Organometallosiloxane in den vergangenen Jahren immer breitere Aufmerksamkeit erfahren. Zu begründen ist dies einerseits durch die stabile Si-O-Si Einheiten als auch durch gleichzeitig vorliegende, für Elektrophile anfällige, M-O-Si-Einheiten, die zudem sehr spezifische Strukturen und Reaktivitäten aufweisen können. Damit ist das mögliche Anwendungspotential, das derzeit den MOS zugeschrieben wird, so z.B. als Synthone zur Synthese von Organometallverbindungen, Präkusoren zur Darstellung neuer Katalysatoren, Metallkeramiken oder dem Aufbau metallhaltiger Nanoverbundstoffe, zu verantworten. Bis heute ist eine Vielzahl an Organometallosiloxanen mit beinahe jedem Metall beschrieben, und deren Synthese, Strukturchemie sowie Reaktions- oder magnetisches Verhalten in vielen Studien untersucht worden.^[57]

⁵ Der Name Silsesquisiloxan leitet sich von „*siloxan*“ und dem lat. „*sesqui*“ ab und soll das Sauerstoff-Silicium-Verhältnis der vollständig kondensierten Phase $[\text{RSiO}_{3/2}]_{2n}$ wiedergeben.^[57]

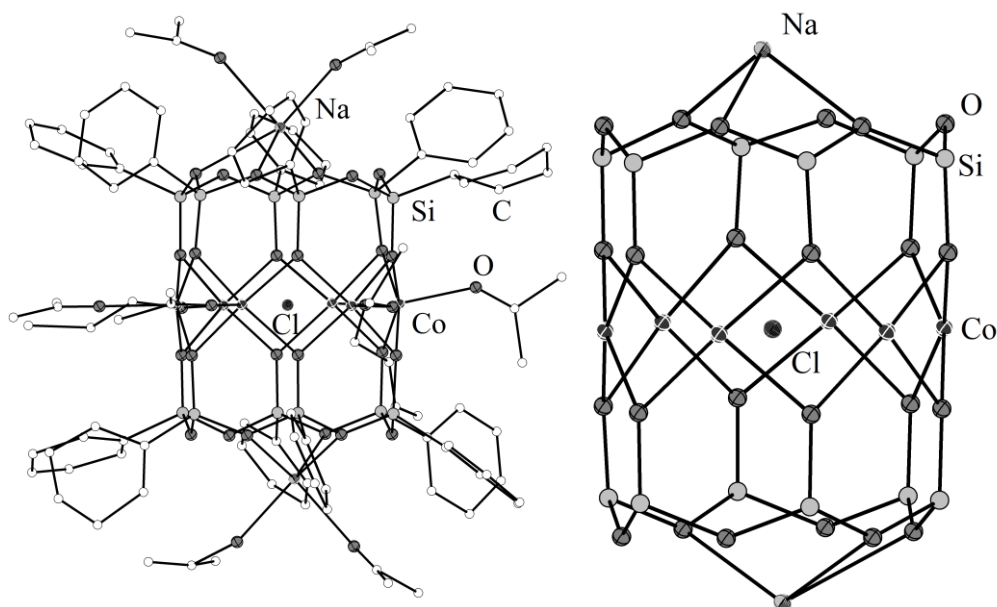


Abbildung 2: Ausschnitt eines polynuklearen Clusters u.a. bestehend aus Co- und Na-Ionen, beschrieben von LINDEMAN et al., rechts ohne organische Substituenten.^[56]

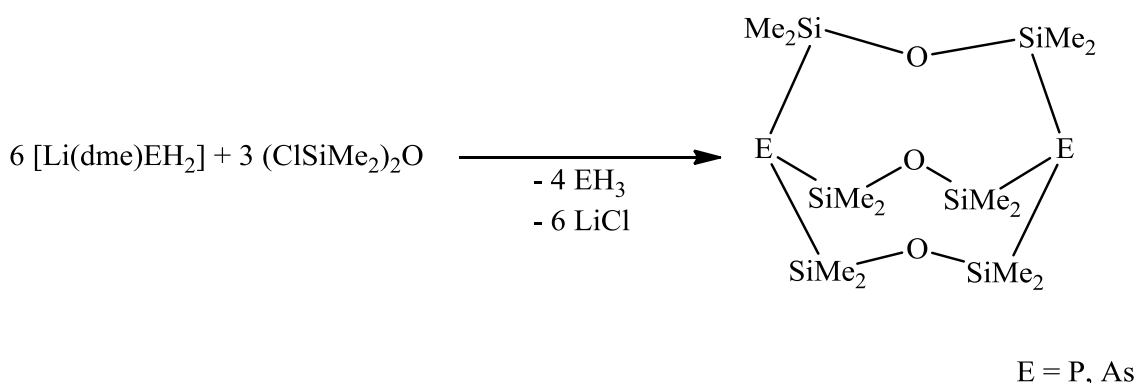
1.3.2 Bifunktionalisierte Heterosiloxanverbindungen des Phosphors und Arsens

In der Arbeitsgruppe VON HÄNISCH et al. wird seit einigen Jahren die Synthese einfacher Disiloxane mit phosphor- oder arsenhaltigen funktionellen Gruppen eingehend untersucht, wobei diese jeweils ein Sauerstoffatom im alternierenden Siloxanrückgrat substituieren. Dabei lag der Fokus dieser Untersuchungen auf zwei verschiedenen substituierten Disiloxanen als Edukt, welche zum einem mit sterisch weniger anspruchsvollen Methylgruppen an den Siliciumatomen des Siloxans abgesättigt sind (1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan),^[59,60] und zum andern mit sterisch anspruchsvolleren Isopropylgruppen (1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxan).^[35,61–63] Da die bisher dabei gewonnen Erkenntnisse dieser Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit von eminenter Bedeutung sind, werden sie im Folgenden noch einmal zusammengefasst.

1.3.3 Phosphor- und Arsenderivate des 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxans

Zur Synthese von Phosphor- und Arsenderivaten des 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxans wurde 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{EH}_2]$ mit $\text{E} = \text{P}, \text{As}$

umgesetzt. Als Produkt wird dabei nicht das zunächst zu erwartende lineare Phospanyl- bzw. Arsanyldisiloxan mit zwei endständigen, primären PH_2 - bzw. AsH_2 -Gruppen dargestellt, sondern es werden bicyclische Käfigmoleküle der Form $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit je zwei tertiär substituierten Phosphor- bzw. Arsenatomen (Schema 11) und Disiloxaneinheiten als Brückeneinheiten erhalten. Formal kommt es zu einer Kondensationsreaktion, da vier äquivalente EH_3 zur Bildung des Bicyclus abgespalten werden.^[59,60] Die Strukturen der beiden Verbindungen im Kristall sind in Abbildung 3 gezeigt.



Schema 11: Synthese der bicyclischen Verbindungen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$).

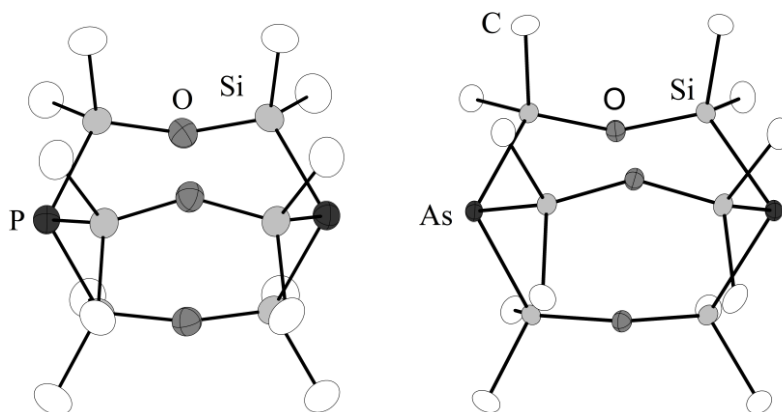


Abbildung 3: Kristallstruktur von $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ und $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ im Festkörper.^[59,60]

Im Falle des Phospanyldisiloxans $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ war es möglich weitere koordinationschemische Untersuchungen durchzuführen. Da die Phosphoratome in $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ über freie Elektronenpaare verfügen, konnte diese Verbindung als

LEWIS-Base eingesetzt und mit starken LEWIS-Säuren, wie AlEt_3 oder GaEt_3 , zu entsprechenden Addukten umgesetzt werden. Dabei erfolgt die Koordination der LEWIS-Säuren exocyclisch an den Phosphoratomen wie in Abbildung 4 gezeigt.^[59]

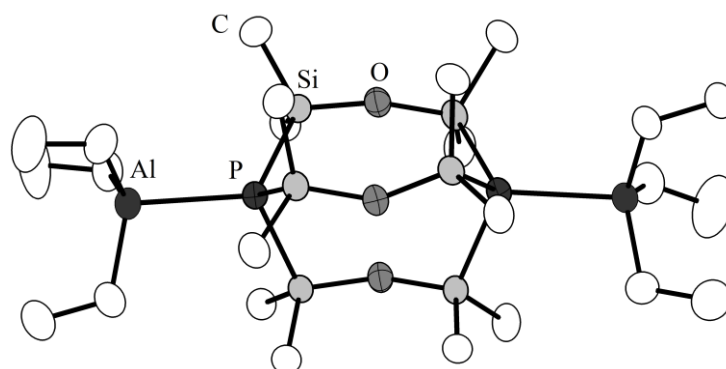


Abbildung 4: Kristallstruktur von $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ im Festkörper.^[59]

Neben der oben gezeigten exocyclischen Koordination einer LEWIS-Säure an $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ wurde zudem die Möglichkeit untersucht, den Bicyclus kryptandähnlich zur Koordination eines Lithiumkations im Inneren zu verwenden. Analog zur Wirts-Gast-Verbindung $\text{Li}@\text{[P}_2\{(\text{Si}^i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{(\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{SiMe}_2\}]^+$ (siehe Kapitel 1.2)^[35] wurde hierzu ein Lithiumsalz eines schwach koordinierenden Anions verwendet, um konkurrierende Komplexbildungen gegenüber der Bildung der gewünschten Einlagerungsverbindung $\text{Li}@\text{[P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]^+$ zu vermeiden (vgl. Schema 5). Tatsächlich aber dimerisiert der Bicyclus zu $[\text{P}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$, wobei in Lösung im Inneren der Verbindung ein Lithiumkation eingelagert wird, was mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Die Struktur der freien Verbindung ohne Lithiumkation konnte durch Kristallstrukturanalyse genauer untersucht werden (Abbildung 5).

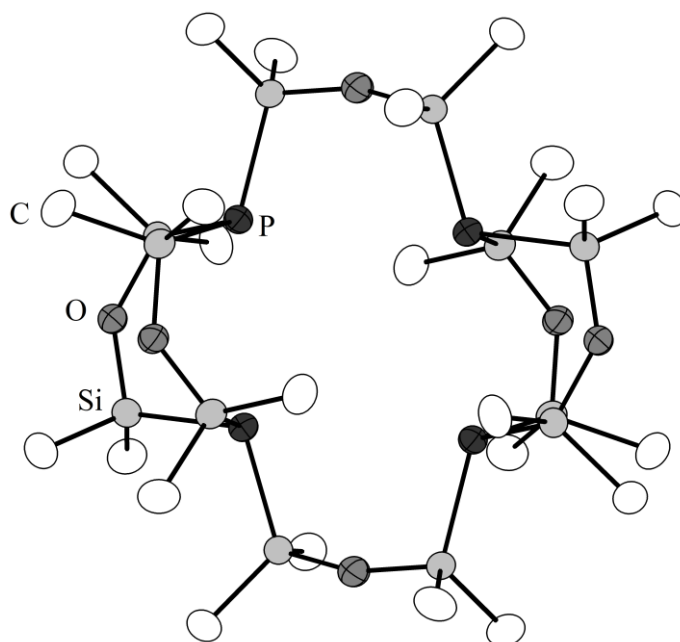


Abbildung 5: Kristallstruktur von $[P_4\{(SiMe_2)_2O\}_6]$ im Festkörper.^[59]

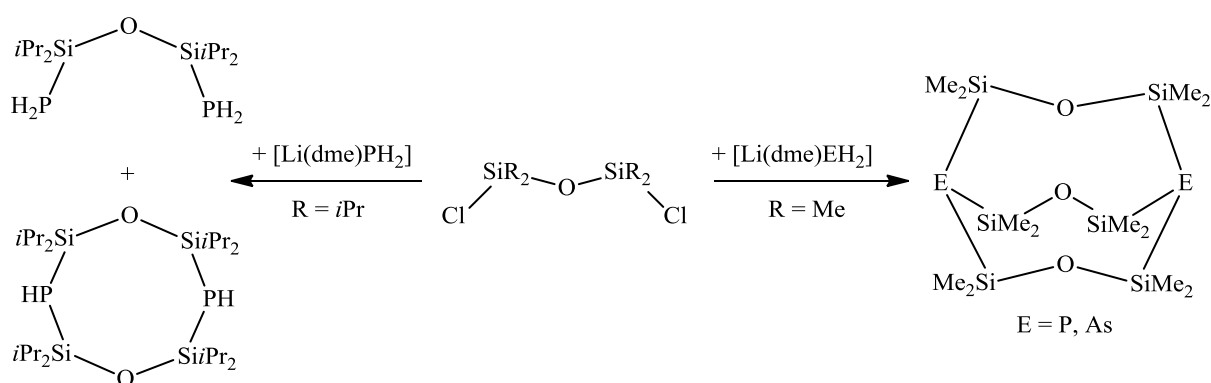
Untersuchungen zur Koordination des bicyclischen Arsanylsiloxans $[As_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit LEWIS-Säuren, bzw. mit einem Lithiumsalz eines schwach koordinierenden Anions analog zu dem oben beschriebenen Reaktionsverhalten, wurden bisher nicht durchgeführt und sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.^[34] Ebenso stehen Untersuchungen zu den schweren Homologen der Gruppe 15 dieser Verbindungsklasse $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ für $E = Sb, Bi$ aus.⁶

1.3.4 Phosphor- und Arsenderivate des 1,1,3,3-Tetraisopropyldisiloxans

Im Gegensatz zu dem unter 1.3.3 beschriebenen Reaktionsverhalten des 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetramethyldisiloxans mit $[Li(dme)PH_2]$ kommt es bei analoger Reaktionsführung unter Verwendung des 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxans zu einem gänzlich verschiedenen Produktspektrum. Durch den erhöhten sterischen Anspruch der organischen Substituenten ist die zuvor konstatierte stark ausgeprägte Tendenz zu einer formalen Kondensationsreaktion, wie sie bei dem methylsubstituierten Siloxan vorliegt, gehemmt, sodass es nicht zur Bildung einer bicyclischen Spezies kommt. Im Falle des

⁶ Während des Entstehens dieser Arbeit wurden Teile der Ergebnisse aus der vorangegangenen Diplomarbeit und der hier vorliegenden Doktorarbeit bereits vorab publiziert.^[60]

isopropylsubstituierten Disiloxans wird ein offenkettiges, lineares Phosphanyldisiloxan mit zwei endständigen, primären PH₂-Gruppen gebildet. Daneben wird jedoch ein cyclisches Phosphanyldisiloxan erhalten, welches aus einer formalen Kondensationsreaktion der offenkettigen Verbindung hervorgeht (Schema 12).^[61] Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, dass das lineare Diphosphanyldisiloxan unter inerten Bedingungen stabil und unbegrenzt haltbar ist, es unterliegt keiner Kondensationsreaktion. Daher ist die Bildung dieser kondensierten Spezies durch die basischen Bedingungen der Reaktionsführung, bzw. Verunreinigungen des [Li(dme)PH₂] mit [Li₂PH],⁷ zu begründen.⁸

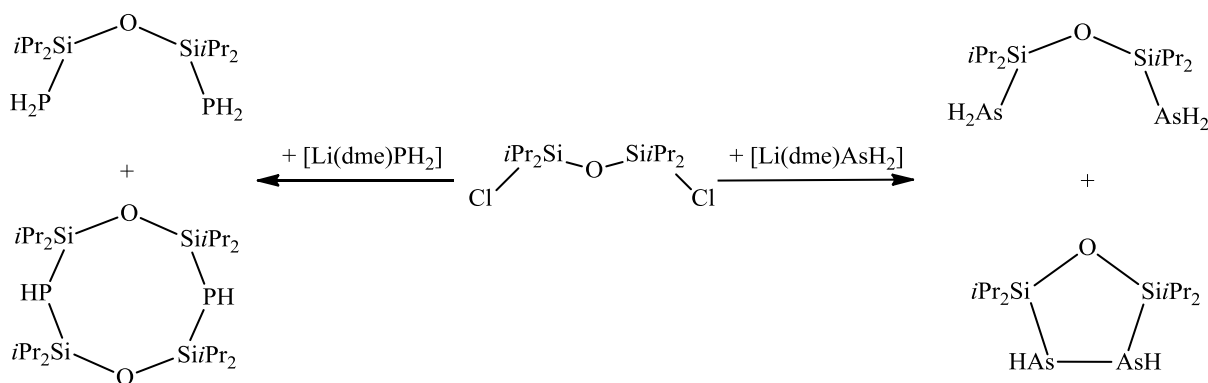


Schema 12: Einfluss des sterischen Anspruchs der organischen Substituenten auf den Reaktionsverlauf von 1,3-Dichlor-1,1,3,3-Tetraorganodisiloxane mit [Li(dme)PH₂].

Wird nun der Reaktionsverlauf des 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxans mit jeweils [Li(dme)PH₂] und [Li(dme)AsH₂] verglichen, so wird in beiden Fällen ein lineares Hauptprodukt der Form (H₂ESi(iPr)₂)₂O mit E = P, As gebildet. Allerdings besteht ein Unterschied im Produktspektrum, denn im Falle von E = P wird ein formales Kondensationsprodukt in Form eines achtgliedrigen Cycluses [HP(Si(iPr)₂)O]₂ erhalten (vgl. oben) und für E = As ein Oxidationsprodukt in Form eines fünfgliedrigen Cycluses (HAsSi(iPr)₂)₂O mit einer As-As-Einfachbindung (Schema 13).^[34,60,61]

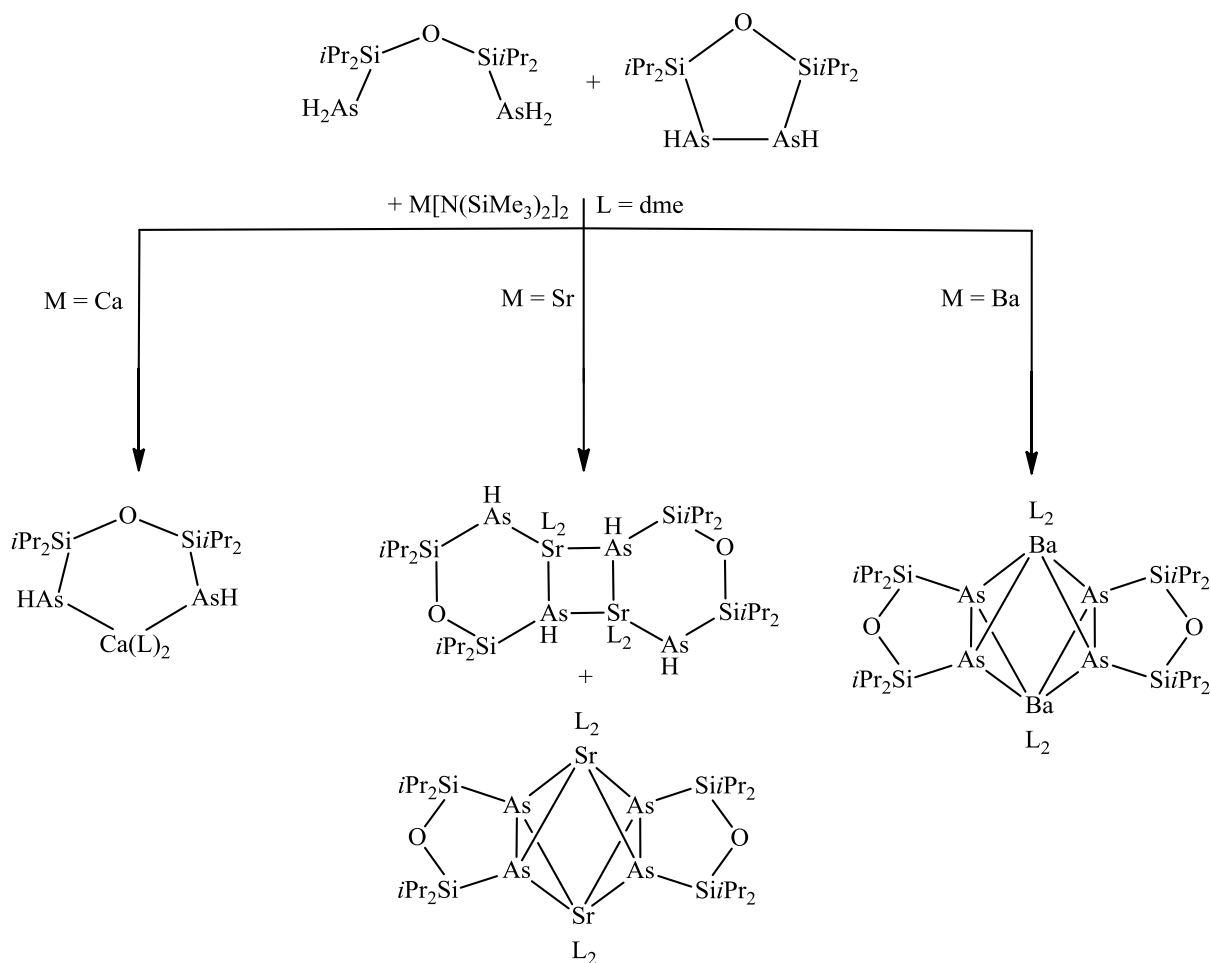
⁷ Tatsächlich gelang die Synthese des offenkettigen, lineares Phosphanyldisiloxans (Schema 12, links oben) frei von Nebenprodukten, wie etwa des cyclisches Phosphanyldisiloxans (Schema 12, links unten), durch Verwendung von frisch dargestelltem [Li(dme)PH₂] und dessen Umsetzung in situ (s. 6.2.7).

⁸ Die Begrifflichkeit der Kondensationsreaktion trägt hier lediglich der Atombilanz der Reaktion Rechnung und ist nicht im Sinne einer tatsächlich ablaufenden Reaktion oder Reaktionsmechanismus zu verstehen.



Schema 13: Verschiedene Produktspektren der Reaktion von 1,3-Dichlor-1,1,3,3-Tetraisopropyldisiloxan mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{EH}_2]$ für $\text{E} = \text{P}, \text{As}$.

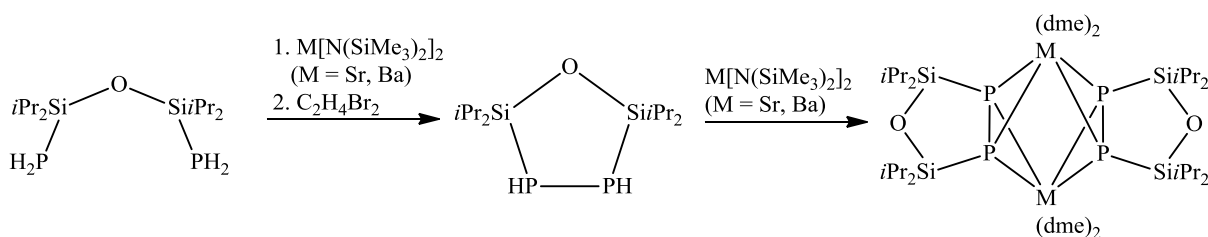
Es ist möglich, beide Produktgemische aufzutrennen. Im Falle $\text{E} = \text{P}$ gelingt dies durch Destillation und Umkristallisieren des Destillationsrückstandes. Bei dem erhaltenen Gemisch der beiden Arsenspezies (Schema 13 rechts) ist aufgrund der sehr ähnlichen Siedepunkte keine destillative Trennung der Verbindungen möglich. Es gelang aber das Produktgemisch durch Deprotonierung und Metallierung mit den Metallamiden $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (für $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) aufzutrennen und angesichts ihrer verschiedenen Löslichkeiten fraktioniert zur Kristallisation zu bringen. Die dabei erhaltenen Metallsalze sind in Schema 14 zusammengefasst.^[34,60]



Schema 14: Reaktionen des erhalten Gemisches zweier Arsanyldisiloxane mit den Erdalkalimetallsilazaniden $M[N(SiMe_3)_2]_2$ (mit $M = Ca, Sr, Ba$) führt zu verschiedenen Koordinationsverbindungen und nach fraktionierter Kristallisation zur Trennung des Gemisches.

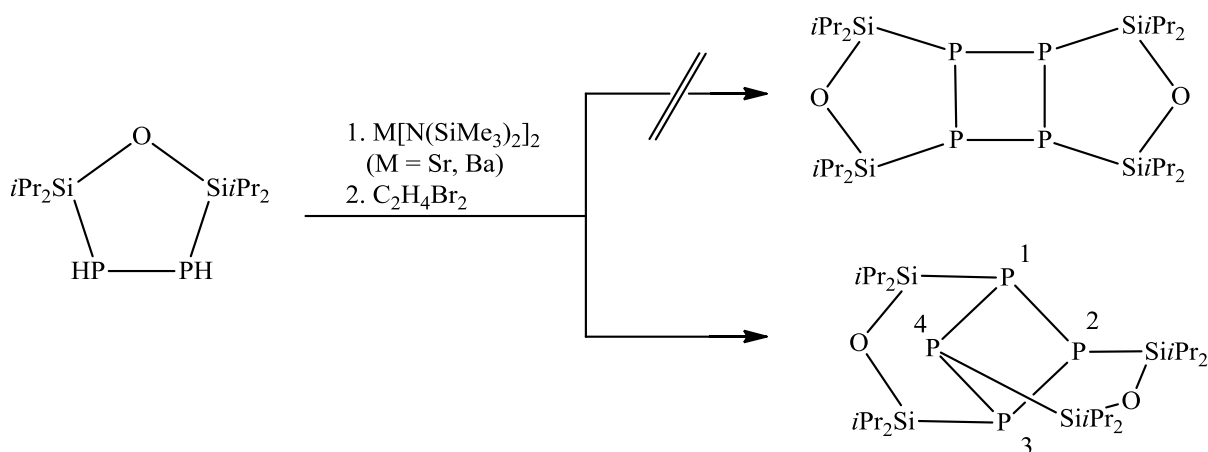
Bisher konnten verschiedene Metallsalze der offenkettigen Verbindungen $(H_2ESiPr_2)_2O$ (mit $E = P, As$) durch BRÖNSTED-Säure-Base-Reaktionen mit den Erdalkalimetallamiden von Ca, Sr und Ba erhalten und so die Koordinationschemie dieser Liganden genauer studiert werden. Beide Verbindungen ähneln sich in ihren Strukturmotiven, jedoch war es bisher nur für $(H_2PSiPr_2)_2O$ möglich, weitere Funktionalisierungen durchzuführen.^[63] Es gelang aus der salzartigen Verbindung $[(HPSiPr_2)_2O]Sr(dme)_2$ durch Umsetzung mit dem Oxidationsmittel $C_2H_4Br_2$, eine intramolekulare P-P-Einfachbindung zu knüpfen, und unter Abspaltung von $SrBr_2$ die fünfgliedrige cyclische Verbindung $(HPSiPr_2)_2O$ gezielt darzustellen (Schema 15). Die analoge fünfgliedrige cyclische Verbindung des

Arsens $(\text{HAsSiPr}_2)_2\text{O}$ wird bereits bei der Umsetzung des entsprechenden Chlorsiloxans mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{AsH}_2]$ erhalten (Schema 13).^[62]



Schema 15: Darstellung des fünfgliedrigen Cyclus $(\text{HPSiPr}_2)_2\text{O}$ und schematische Darstellung der Metallkomplexe oktaedrischer Gestalt.

Die fünfgliedrige cyclische Verbindung $(\text{HPSiPr}_2)_2\text{O}$ verfügt ihrerseits noch über acide Wasserstoffatome an den Phosphoratomen, die in ähnlicher Weise erneut einer BRÖNSTED-Säure-Base-Reaktionen mit den Erdalkalimetallamiden unterworfen werden können. Dabei werden im Falle der Amide $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ oktaedrische Metallkomplexe der Form $[\{(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}\}\text{M}(\text{dme})_2]_2$ erhalten (Schema 15). Für die analoge Verbindung des Arsens $(\text{HASiPr}_2)_2\text{O}$ konnten isostrukturelle Komplexe erhalten werden.



Schema 16: Umsetzung der deprotonierten Spezies $[\{(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}\}]^{2-}$ mit 1,2-Dibromethan als Oxidationsmittel führt zur Bildung einer neuen Spezies mit unerwartetem Strukturmotiv.^[62]

Erneut ist es nun möglich, aus der salzartigen Verbindung $[(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}]\text{M}(\text{dme})_2$ mit $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ durch Umsetzung mit dem Oxidationsmittel $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ unter Abspaltung des Metallbromids weitere P-P-Einfachbindungen zu knüpfen. Im Gegensatz zu der vorangehenden Oxidationsreaktion findet die Bindungsknüpfungsreaktion intermolekular statt. Aufgrund der Anordnung der $[(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ -Liganden in dem Vorläuferkomplex (Schema 15, rechts) wäre formal die Entstehung einer leiterartigen Struktur zu erwarten (Schema 16, rechts oben). Tatsächlich wird aber eine Spezies mit einem zentralen P_4 -Ring erhalten, bei dem jeweils die Phosphoratome in 1,3-Position und in 2,4-Position durch dieselbe Disiloxaneinheit verbrückt werden (Schema 16, rechts unten). Die Darstellung der in Schema 16 gezeigten Spezies $[\text{P}_4\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2]$ erfolgt nach bisher unbekannten Mechanismus. Ebenfalls ist das Reaktionsverhalten der arsenanalogen Spezies $(\text{HASiPr}_2)_2\text{O}$ unter ähnlichen oxidativen Bedingungen bisher ungeklärt. Diese Fragestellungen sind unter anderem Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Wie dem ersten Kapitel zu entnehmen ist, wurden von der Gruppe VON HÄNISCH bereits einige Arbeiten zur Darstellung verschiedener Diphosphanyl- und Diarsanyldisiloxane angefertigt. In der hier vorliegenden Arbeit ist an diese Vorarbeiten anzuknüpfen, und neue Erkenntnisse auf diesem Gebiet mit den bereits gewonnenen Forschungsergebnissen zusammenzuführen, und diese zudem in einen kohärenten Bezugsrahmen zustellen. Der Gliederung des nächsten Kapitels vorwegnehmend ergibt sich folgende Aufgabenstellung:

- I. **Bicyclische siloxanverbrückte Pnikogenverbindungen:** Die Synthese bicyclischer Siloxanverbindungen des Phosphor und des Arsens ist auf alternativen Wegen zu beschreiten, um den Umgang mit den äußerst bedenklichen Gasen Phosphan sowie Arsan zu vermeiden, und gleichsam die Koordinationschemie der Arsenverbindungen genauer zu untersuchen. Diesbezüglich ist die Koordination mit starken LEWIS-Säuren und die Umsetzung mit Salzen schwach koordinierender Anionen eingehend zu studieren, wie es bereits in den Vorarbeiten für die phosphoranaloge Verbindung geschah.

Des Weiteren sind die gewonnen Erkenntnisse bezüglich der Synthese solcher bicyclischen Systeme auf die schwersten Homologe der Gruppe 15 zu übertragen, das heißt, es wird untersucht anorganische Käfigverbindungen auf Siloxanbasis mit den Elementen Antimon und Bismut als Brückenkopfatom zu erhalten. Sind diese Verbindungen zugänglich, so wird auch deren Koordinationschemie mit starken LEWIS-Säuren und die Umsetzung mit Salzen schwach koordinierender Anionen untersucht. Insbesondere bei den bicyclischen Siloxanverbindungen der schweren Homologen ist der Fragestellung nachzugehen, ob aufgrund des vermeintlich größeren Käfiginnenraumes entsprechende Einlagerungsverbindungen zugänglich sind, oder Dimerisierungsreaktionen eintreten, wie es für das bicyclische Phosphanylsiloxan bereits beobachtet wurde. Diese Ergebnisse werden in Bezug zu den bereits gewonnen Ergebnissen der bicyclischen Phosphor- und Arsenverbindung gesetzt, und so Gruppentrends bezüglich Strukturparameter und Koordinationschemie herausgearbeitet und zusammengefasst.

- II. **Siloxanverbrückte Pnikogenverbindungen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten:** Umsetzungen sterisch anspruchsvollerer Siloxane mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{EH}_2]$ für $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ wurden sowohl in den Vorarbeiten als auch in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit untersucht. Im Falle der Arsenverbindungen sind diese Erkenntnisse defizitär, weshalb abschließende Untersuchungen zur Koordinations- und Folgechemie der Verbindungen $(\text{H}_2\text{AsSiPr}_2)_2\text{O}$ und $(\text{HASiPr}_2)_2\text{O}$ durchzuführen sind. Insbesondere Oxidationsreaktionen, die im Falle des Diphosphanylsiloxans zu der interessanten Verbindung $[\text{P}_4\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2]$ führten, sind auf das schwerere Homologon Arsen zu übertragen. In diesem Zusammenhang sind Gemeinsamkeiten wie auch Unterschiede der Chemie der Phospanyl- und Arsanylsiloxane herauszuarbeiten und gegebenenfalls mechanistisch durch experimentelle Befunde sowie quantenmechanische und thermodynamische Berechnungen zu stützen.
- III. **Siloxanverbrückte Pnikogenverbindungen als Synthon zum Aufbau von siloxanstabilsierter Oligophosphanen:** Aufbauend auf den bereits bekannten und zuvor diskutierten cyclischen Phosphanylsiloxanen $(\text{HPSiPr}_2)_2\text{O}$ und $[\text{HP}(\text{SiPr}_2)_2\text{O}]_2$ sind weitere Synthesen zu untersuchen, mit dem Ziel, siloxanstabilisierte Oligophosphane der allgemeinen Form $\text{P}_n(\text{Silox})_y$ zu erhalten. Dazu sind die anorganischen Verbindungen gezielt zu modifizieren, um so neue, verschieden konstituierte Verbindungen zu erhalten, und in Hinblick auf Reaktivität und Struktur zu untersuchen.
- IV. **Untersuchungen zum Einfluss des sterischen Anspruchs der organischen Substituenten bei der Darstellung siloxanverbrückter Pnikogenverbindungen:** Die bereits gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des Zusammenhangs des sterischen Anspruchs des Siloxans und der Kondensationsneigung bei der Synthese der zuvor beschriebenen Phosphanylsiloxane sind gezielt auf weitere Siloxane auszuweiten. Diesbezüglich wird die Reaktion von $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ mit einem organisch asymmetrisch abgesättigtem Disiloxan näher untersucht.

Neben den oben genannten Zielsetzungen müssen bei allen Synthesen auch optimale Reaktions- und Kristallisationsbedingungen gefunden werden. Dies impliziert sowohl eine genaue Charakterisierung aller Verbindungen mittels IR- und NMR-Spektroskopie als auch Massenspektroskopie, Elementaranalyse und Einkristallstrukturanalyse zur Aufklärung der Strukturen im Festkörper und Eigenschaften.

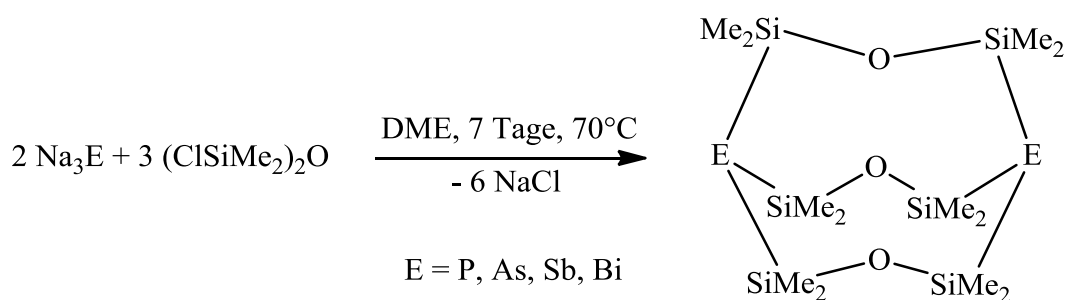
3 Ergebnisse und Diskussion

Wie aus der vorrangegangenen Aufgabenstellung und Zielsetzung hervorgeht, werden die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse in verschiedene Unterpunkte gegliedert. Dabei werden zunächst in Kapitel 3.1 die bereits in der Einleitung erwähnten Umsetzungen des sterisch weniger anspruchsvollen methylsubstituierten Disiloxans mit Elementverbindungen der Gruppe 15 zu bicyclischen Verbindungen diskutiert (siehe hierzu Kapitel 1.3.3). In Kapitel 3.3 wird die Erhöhung des sterischen Anspruchs des Siloxans durch die Verwendung von Isopropylgruppen bei diesen Umsetzungen näher untersucht. Dabei werden die bereits gewonnen Erkenntnisse als Ausgangspunkt zu weiteren Studien verwendet (siehe hierzu Kapitel 1.3.4), wobei der Fokus zunächst auf die entsprechenden Arsanylsiloxanverbindungen gelegt wird, und anschließend ein Vergleich der verschiedenen Ergebnisse zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen und zu einer Diskussion der Siloxanbindungsmodelle führt. Das Kapitel wird letztlich mit Untersuchungen zur Aufklärung eines Reaktionsmechanismus abgeschlossen, um die zuvor erhaltenen Erkenntnisse besser verstehen und interpretieren zu können. Aufbauend auf den bekannten Phosphanylsiloxanen wird in Kapitel 3.4 die Möglichkeit, die Synthese komplexerer Verbindungen mit dem Ziel siloxanstabilisierte Oligophosphane zu erhalten, diskutiert. Abschließend wird in Kapitel 3.5 eine exemplarische Studie zum Einfluss des sterischen Anspruches des Siloxans bei der Synthese von Diphosphanylsiloxanen durch Verwendung eines asymmetrisch funktionalisierten Siloxans gezeigt.

Die in dem folgenden Ergebnis- und Diskussionsteil dargestellten Reaktionsschemata stellen in der Regel keine stöchiometrischen Gleichungen dar, sondern dienen vielmehr dem Verständnis der Reaktionspfade und -prinzipien. Die gezeigten Abbildungen wurden mit dem Programm CHEMDRAWULTRA^[64] erstellt, bzw. zur Illustration der erhaltenen Kristallstrukturen das Programm DIAMOND 3.0^[65] verwendet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde bei den meisten Kristallstrukturen auf die Darstellung kohlenstoffgebundener Wasserstoffatome verzichtet und die Ellipsoid-Darstellung mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der thermischen Auslenkungsellipsoide von 50% verwendet.

3.1 Bicyclische Siloxanverbindungen mit Elementen der Gruppe 15: Darstellung von $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (1) und $[\text{Bi}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (2)

Bereits bekannt sind die bicyclischen Siloxanverbindungen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ für $\text{E} = \text{P}$ und As . Beide Verbindungen sind durch Umsetzung des einfach deprotonierten Phosphans $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ bzw. Arsans $[\text{Li}(\text{dme})\text{AsH}_2]$ in einer Salzeliminierungsreaktion mit dem methylsubstituierten Dichlordisiloxan $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{O}$ erhalten worden. Zur Synthese der entsprechenden Verbindungen mit $\text{E} = \text{Sb}$ oder Bi muss jedoch aufgrund der Unzugänglichkeit der entsprechenden Edukte SbH_3 und BiH_3 ein anderer Synthesepfad beschritten werden. Aus diesem Grund wurden neben dem entsprechenden Chlorsiloxan $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{O}$ die Salze Na_3Sb bzw. Na_3Bi verwendet. Da diese Salze sehr schlecht löslich sind, wurde das Reaktionsgemisch in DME mehrere Tage zum Sieden erhitzt. Es gelang durch diese heterogene Reaktionsführung, die Verbindungen $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (1) und $[\text{Bi}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (2) zu isolieren. Ebenfalls konnten auch die bereits bekannten Verbindungen $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ und $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ auf dieser alternativen Syntheseroute erhalten (Verwendung von Na_3P bzw. Na_3As statt $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ bzw. $[\text{Li}(\text{dme})\text{AsH}_2]$) und so der Umgang mit den sehr giftigen Gasen PH_3 und AsH_3 vermieden werden (Schema 17). Die Synthese der entsprechenden stickstoffhaltigen Verbindung $[\text{N}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ scheiterte auch auf diesem Weg und ist bis heute synthetisch nicht zugänglich, wie bereits Untersuchungen der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit zeigten.^[34]



Schema 17: Synthese der bicyclischen Siloxanverbindungen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ für $\text{E} = \text{P}$, As , Sb (1), Bi (2).

Es gelang Einkristalle der beiden neuartigen Antimon- (1) und Bismutsiloxanverbindungen (2) zu erhalten und so deren Struktur im Festkörper genauer

zu studieren. Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Abbildung 6) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wohingegen **2** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ erhalten wird und acht Formeleinheiten pro Elementarzelle aufweist (Abbildung 7). Verbindung **1** wie auch **2** sind aus je zwei Pnikogenbrückenkopfatom aufgebaute bicyclische Verbindungen. Die beiden Schweratome dienen als Brückenkopfatom und werden durch je drei Disiloxanbrücken miteinander verknüpft. An den Pnikogenatomen in beiden Verbindungen findet sich eine nahezu pyramidale Anordnung der ESi_3 -Einheiten mit Si-E-Si-Winkel, die nur wenig größer als 90° sind (genaue Werte in Tabelle 1 und Tabelle 2). Die E-Si-O-Winkel weichen mit 111.85 (**1**) und 111.88 (**2**) leicht vom idealen Tetraederwinkel ab, wobei diese Abweichungen bei den $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ -Verbindungen der leichteren Homologen P und As etwas deutlicher ausgeprägt sind (vgl. Tabelle 3). Die drei Siloxanbrücken sind in Verbindung **1** und **2** hingegen nur wenig gewinkelt mit einem Si-O-Si-Winkel von circa 150° - 154° .

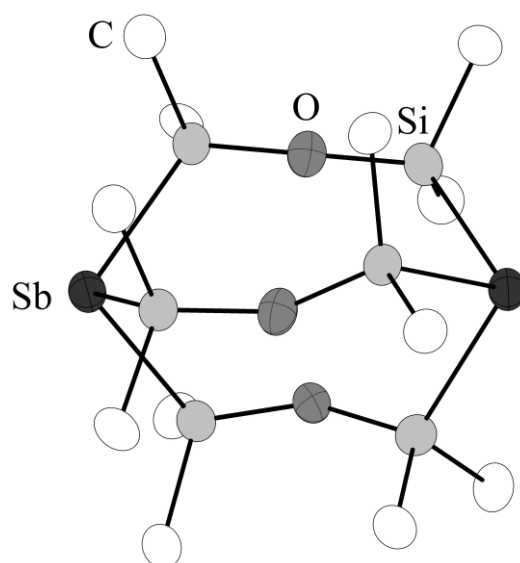


Abbildung 6: Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **1**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Sb-Si	255.6(5)-257.0(5)	Si-Sb-Si	93.24(15)-96.34 (15)
Si-O	162.3(11)-164.3(11)	Si-O-Si	150.6(8)-152.3(8)
Sb...Sb	580.83(4)	Sb-Si-O	109.6(5)- 113.7(5)

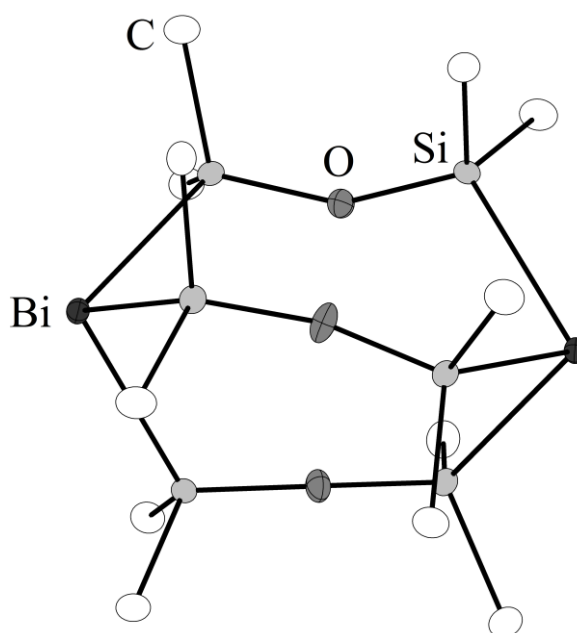


Abbildung 7: Molekülstruktur von **2** im Kristall.

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **2**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Bi-Si	264.04(8)-265.56(8)	Si-Bi-Si	90.70(3)-94.29(2)
Si-O	162.6(2)-164.0(2)	Si-O-Si	152.76(14)-156.21(15)
Bi...Bi	603.23(3)	Bi-Si-O	109.93(8)-114.75(8)

Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die Reihe der bereits bekannten Bicyclen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit $E = P^{[59]}$, $As^{[34,60]}$ um die beiden fehlenden schweren Homologen $E = Sb$ und Bi zu komplettieren und genau zu charakterisieren. Bei den Verbindungen mit $E = As$, Sb , Bi handelt es sich um die bisher einzigen beschriebenen Verbindungen, in denen diese Elemente ausschließlich an Siloxaneinheiten in kleinen anorganischen Käfigmolekülen gebunden sind. Ebenfalls wurden nur wenige Bi-Si-Verbindungen und bisher kein Bismutsiloxan röntgenographisch untersucht. Eine Reihe ähnlicher bicyclischer disilanverbrückter Käfigverbindungen der Form $[E_2(Si_2Me_4)_3]$ für $E = P$, As , Sb und Bi wurde bereits in den 80er Jahren von HASSLER et al. beschrieben, jedoch konnte aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindung mit $E = Bi$ keine röntgenographische Analyse dieser durchgeführt werden.^[66–68] Wie bei den hier beschriebenen siloxanverbrückten Käfigverbindungen der Form $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ ist

auch bei den disilanverbrückten Käfigen die homologe Verbindung mit Stickstoffatomen als Brückenkopfatome synthetisch nicht zugänglich, um die Reihe der Gruppe 15 Elemente innerhalb dieser Verbindungsklasse zu komplettieren und ist bis heute nicht beschrieben worden. Neben diesen Verbindungen von HASSLER et al. stellen die hier gezeigten Käfigverbindungen, v.a. der schweren Homologe Sb und Bi, Verbindungen kleiner, wohldefinierter Käfigverbindungen dar, die bisher in der Literatur kaum vergleichbar beschrieben wurden.

Ein Vergleich einiger Strukturparameter aller Käfigverbindungen der allgemeinen Formel $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ ist in Tabelle 3 zusammengefasst. Sehr anschaulich ist darin der konvergierende Trend der durchschnittlichen Si-E-Si-Winkel zu einem rechten Winkel in der Reihe E = P (102.29°), As (99.90°), Sb (94.93°) nach Bi (92.55°) zu erkennen. Deutlicher wird dieser Trend an den Winkelsummen der Pnikogenatome veranschaulicht, welcher für E = P 306.5° , As 299.7° , Sb 284.8° und Bi 277.7° beträgt. Diese Tendenz zu kleineren Winkeln der schweren Homologen ist in der Hauptgruppenchemie bereits fundamental dargelegt und wird zumeist auf einen Inert-Pair-Effekt der schweren Elemente und den damit einhergehenden hohen p-Orbitalcharakter der E-Si Bindungen zurückgeführt.^[12,69–72] Ein Vergleich mit ähnlichen Verbindungen zeigt einen in der Regel etwas geringeren Si-E-Si-Winkel in der Serie $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ E = P nach Bi als es in freien, nicht cyclischen Verbindungen der Form $E(SiR_3)_3$ der Fall ist.^[66–68,73–78] Beispielsweise findet sich in $Sb(SiMe_3)_3$ ein Si-Sb-Si-Winkel von circa 99.3° , dem in **2** ein deutlich kleinerer Winkel von 94.9° gegenübersteht. Ähnliches trifft auch bei einem Vergleich der anderen Verbindungen der Serie $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit verwandten Verbindungen in der Fachliteratur zu.^[78–80] Diese Winkelverkleinerung gegenüber ähnlichen Verbindungen aus der Literatur kann ebenfalls mit einem geringeren s-Orbitalcharakter (bzw. hohen p-Orbitalcharakter)^[81] der E-Si-Bindungen assoziiert werden, und auf diese Weise kann auf eine etwas reduzierte LEWIS-Basizität^[70,82,83] des freien Elektronenpaares der Pnikogenatome in den Verbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ geschlossen werden.⁹

⁹ Siehe hierzu Tabelle 8 und Tabelle 9: Aus den Werten lässt sich eine etwas geringere Adduktstabilität zwischen den hier diskutierten LEWIS-Säure-Base-Paaren ableiten als es bei den diskutierten Vergleichsverbindungen der Fall ist. Ähnliches beschreiben bereits DRIES et al. oder SCHULZ et al. und führen vergleichbare Argumente als Begründung für die Stärke solcher Addukte an.^[77,80]

Tatsächlich offenbart eine NBO-(Natural Bond Orbital) Analyse der bicyclischen Verbindung $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ einen recht hohen s-Orbitalcharakter des freien Elektronenpaars am Phosphoratom von circa 46.6%.¹⁰ Ebenfalls einen ähnlich hohen s-Orbitalcharakter des freien Elektronenpaars wird in $P(SiMe_3)_3$ vorgefunden (45.2%), wobei bei dieser Verbindung eine geringe Lewis-Basizität als allgemein akzeptiert gilt. Dieser berechnete s-Orbitalanteil stützt somit den auf experimentellen und vor allem kristallographischen Daten beruhenden Befund der verhältnismäßig geringen Lewis-Basizität dieser Verbindungsklasse, der auch im Folgenden noch weiter diskutiert wird. Ebenfalls zu den etwas kleineren Si-E-Si-Winkeln dürften Packungseffekte oder sterische Gründe, bedingt durch die Käfiggeometrie, beitragen.

Des Weiteren sind Tabelle 3 die steigende E-Si-Bindungslänge zu entnehmen, die der Zunahme der Kovalenzradien sehr deutlich entspricht.^[84] Diese E-Si-Bindungslängen liegen im zu erwartenden Bereich typischer E-Si-Bindungen in $E(III)(SiR_3)_3$ -Verbindungen.^[79,80,85,86]

Tabelle 3: Überblick ausgewählter Bindungslängen und -winkel von $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ für E = P, As, Sb, Bi.¹¹

E	E-Si [pm]	E-Si [pm]	Si-O-Si [°]	E-Si-O [°]	E...E [pm]	Torsion [°]
P	224.15	102.29	148.30	112.99	510.68(11)	0.6
As	234.14	99.90	147.78	113.35	533.50(1)	0.7
Sb	256.28	94.93	151.27	111.85	580.83(4)	26.7
Bi	264.77	92.55	154.10	111.88	603.23(3)	31.0

¹⁰ Die hierzu verwendeten Berechnungen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe FRENKING durch Dipl.-Chem. Paul Jerabek an der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Hierzu wurde für die Geometrieoptimierung der Molekülstrukturen von $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ sowie $P(SiMe_3)_3$ die Programmpakete TURBOMOLE 6.3^[147] (Energien und Gradienten) und GAUSSIAN 03, REVISION E.01^[148] (Optimierungsalgorithmus) verwendet. Als Methode kamen das GGA-Funktional BP86 mit dem def2-TZVPP-Basisatz zum Einsatz.^[149–151] Die RI-Näherung^[152] mit zugehörigen Hilfsbasen und MARI-J wurde angewendet.^[153–155] Die NBO-Analyse^[156,157] wurden mittels dem in GAUSSIAN 09, REVISION A.02 implementierte NBO 3.1 Modul^[158] durchgeführt.

¹¹ Die angegebenen Werte, ausgenommen des E-E-Abstandes, sind gemittelt worden; die für die Torsion angegebenen Werte sind auf die hypothetische E-Si-Si-E-Bindungsfolgen bezogen.

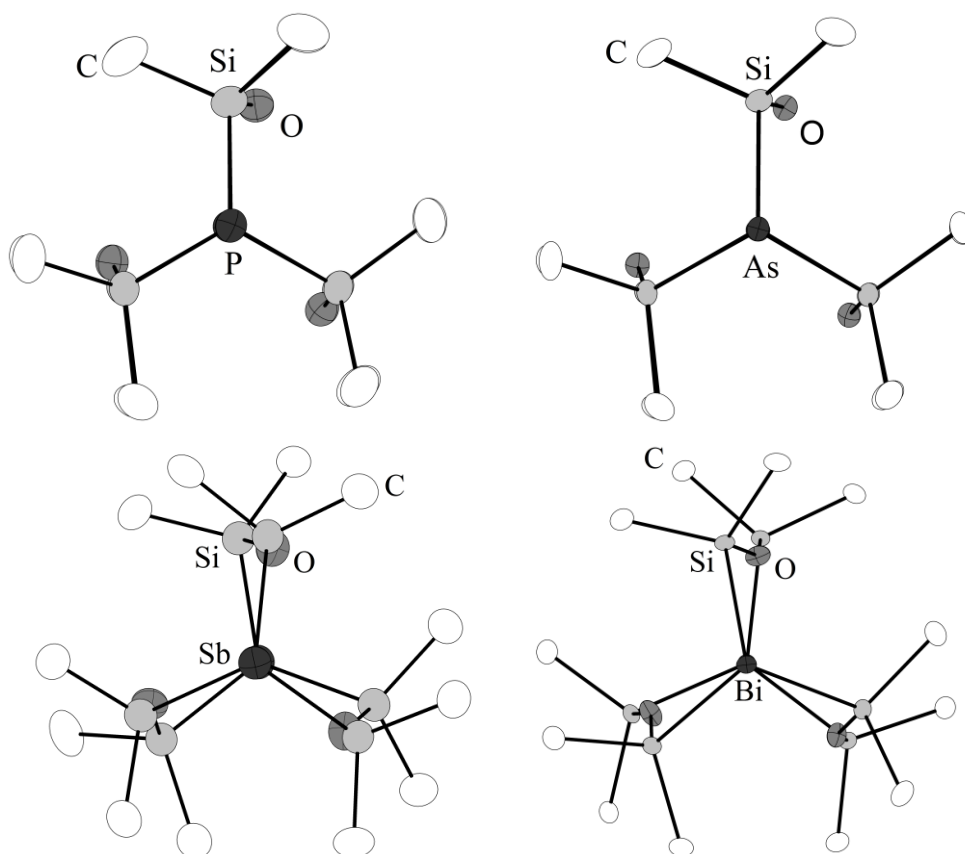


Abbildung 8: Blick entlang der E-E-Verbindungsachse von $[E_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$
mit $E = \text{P, As, Sb, Bi}$.

Eine weitere Auffälligkeit ist der Trend einer Torsion entlang der (hypothetischen) Bindungsfolge E-Si-Si-E. Wie in Abbildung 8 zu erkennen ist, liegen die Atome in den Verbindungen $[E_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ mit $E = \text{P, As}$, alle nahezu ekliptisch entlang der E-E-Verbindungsachse. Hingegen kommt es bei Verbindung **1** mit $E = \text{Sb}$ bereits zu einer Torsion bzw. Verdrehung der Siloxaneinheiten um circa 26.7° und bei Verbindung **2** mit $E = \text{Bi}$ gar um 31.0° . Diese Torsion ist wie die Änderungen andere Strukturparameter dem Umstand der kleiner werdenden Si-E-Si-Winkel geschuldet. Durch diese Winkelverkleinerung in der Verbindungsreihe von $E = \text{P, As, Sb, Bi}$ entfernen sich die Brückenkopf-atome zunehmend voneinander (steigender E...E-Abstand, vgl. Tabelle 3), und das Käfiggerüst wird gezwungen diesen sterischen Zwang zu kompensieren, etwa durch Änderungen der relativ flexiblen Si-O-Si-Winkel oder der E-Si-Si-E-Torsion. Sehr Anschaulich wird dieser Trend in Abbildung 8 illustriert, in der die fortschreitende Torsion oder auch die Abwinkelung des Siloxansauerstoffatoms hin zur E...E-Kernverbindungsachse zu erkennen ist.

3.2 Koordinationsverbindungen der bicyclischen Siloxanverbindungen mit Elementen der Gruppe 15

3.2.1 Darstellung von $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3][W(CO)_5]_2$ (**3**)

Die käfigartigen Verbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit $E = P, As, Sb$ (**1**), Bi (**2**) verfügen über freie Elektronenpaare an den Pnikogenatomen, und sollten daher in der Lage sein, als LEWIS-Base zu fungieren, wobei die Fähigkeit, als LEWIS-Base reagieren zu können, allgemein innerhalb der Reihe von PR_3 -, AsR_3 -, SbR_3 - und BiR_3 -Verbindungen deutlich sinkt.^[87,88]

Im Falle von $E = P$ sind für $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ bereits zwei solcher Koordinationsverbindungen beschrieben worden, wobei als LEWIS-Säure $AlEt_3$ und $GaEt_3$ verwendet wurden.^[59]

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, eine ganze Reihe neuer LEWIS-Säure-Base-Addukte mit den Verbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit $E = P, As, Sb$ als LEWIS-Base und den LEWIS-Säuren $[W(CO)_5]$, $AlEt_3$ und $GaEt_3$ zu erhalten. Im Hinblick auf $E = Bi$ gelang es mit diesen starken LEWIS-Säuren kein entsprechendes Addukt zu isolieren, aufgrund der sehr geringen LEWIS-Basizität von $Bi(III)$ -Verbindungen (Inert-Pair Effekt des $6s^2$ -Elektronenpaars).^[70,82] Dieser Trend der sinkenden LEWIS-Basizitäten innerhalb der Gruppe 15 Elemente wurde bereits in den frühen 1950er experimentell von COATES et al. beschrieben, der die Reaktionen von $GaMe_3$ mit EMe_3 ($E = P, As, Sb, Bi$) untersuchte, und zeigen konnte, dass für $E = Bi$ ebenfalls keine Reaktion zu beobachten ist.^[89]

Mit der bereits literaturbekannten käfigartigen Verbindung $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ konnte durch Umsetzung mit $[W(CO)_5(thf)]$ in THF in einer Ligandenaustauschreaktion die Koordinationsverbindung $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3][W(CO)_5]_2$ (**3**) erhalten werden (Abbildung 9). Verbindung **3** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit 16 Formeleinheiten pro Elementarzelle in Form gelber, stäbchenförmiger Kristalle. In der Elementarzelle sind dabei vier verschiedene $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3][W(CO)_5]_2$ -Moleküle enthalten, die sich in der intramolekularen Orientierung der zwei $[W(CO)_5]$ -Einheiten unterscheiden. Diese $[W(CO)_5]$ -Einheiten liegen in keinem Falle genau ekliptisch entlang der W-W-Kernverbindungsachse, sondern sind mit einer Torsion (entlang $C(cis)$ -W-W- $C(cis)$) um je 2.9° , 4.9° , 10.9° und 46° zueinander geneigt (zwei Beispiele sind in Abbildung 10 gezeigt).

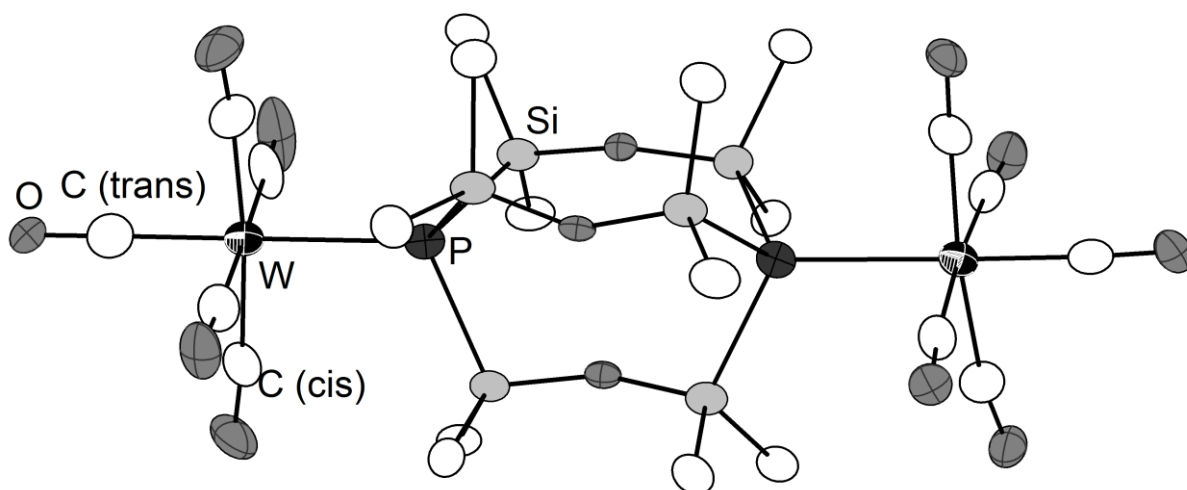


Abbildung 9: Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Gezeigt ist hier eines der vier unabhängigen Moleküle der Elementarzelle.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **3**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P-Si	225.4(4)-228.4(4)	Si-P-Si	100.29(17)-103.28(15)
P-W	262.48(7)-264.71(8)	Si-O-Si	140.1(12)-152.8(5)
W-C(<i>trans</i>)	192.3(11)-201.0(11)	P-W-C(<i>trans</i>)	173.3(3)-179.2(4)
W-C(<i>cis</i>)	197.3(13)-211.1(11)	P-W-C(<i>cis</i>)	87.4(3)-98.2(3)
P...P	510.08(1)-513.48(2)	W-P-Si	111.37(14)-118.35(14)

In $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3][W(CO)_5]_2$ (**3**) finden sich W-P Bindungslängen von 262.48(7)-264.71(8) pm; diese sind somit sehr lang verglichen mit anderen Koordinationsverbindungen des Typs $[(OC)_5W-PR_3]$. So wird beispielsweise in $[(OC)_5W-PMe_3]$ eine W-P-Bindungslänge von nur 251.6 pm gefunden (wobei hier sicherlich auch die sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten des Phosphors eine Rolle spielen), oder in $[(OC)_5WP(SiMe_3)_3]$ den Autoren nach bisher längste beobachtete W-P-Bindungslängen von 263.4 pm, die also (teilweise) geringfügig kürzer ist als in **3**.^{[90–}

^{92]} Anhand der langen P-W-Bindung lässt sich eine relativ schwache Adduktstärke von Verbindung **3** ableiten, wie es bereits oben aufgrund der geringen Si-E-Si-Winkel (korrelierend mit höherem s-Charakter des freien Elektronenpaars der durch eine NBO-Analyse bestätigt wurde, vide supra) zu vermuten war.

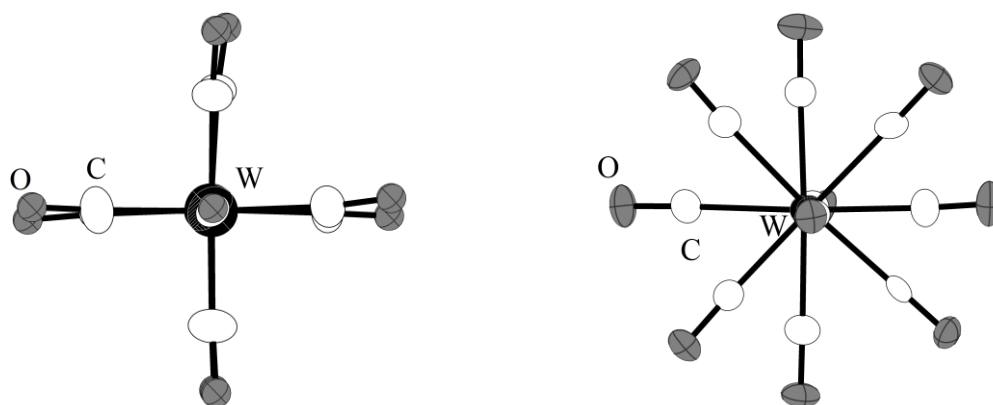


Abbildung 10: Molekülstruktur von **3** im Kristall. Gezeigt sind hier zwei der vier unabhängigen Moleküle der Elementarzelle mit Blickrichtung entlang der W-W-Kernverbindungsachse. Zum besseren Bildverständnis ist das gesamte zentrale Käfiggerüst nicht gezeigt.

Ein weiteres eminentes Strukturmerkmal ist die Änderung des Si-P-Si-Winkels zwischen der freien Käfigverbindung $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ (102.29°) und dessen Addukten mit $AlEt_3$ (105.62°), $GaEt_3$ (105.50°) und $[W(CO)_5]$ (**3**) (102.57°). In allen Addukten von $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ ist eine Winkelweiterung durch die Koordination zu konstatieren. Wie in anderen Arbeiten¹² gezeigt wurde, kann das Ausmaß der Änderung solcher Strukturparameter zwischen den freien Verbindungen und dem entsprechenden Addukt als Maß für die Stabilität des Adduktes gewertet werden.^[77,93] So lässt sich aus den Änderungen des Si-P-Si-Winkels in den oben gezeigten Verbindungen ebenfalls folgern, dass es sich bei Verbindung **3** um ein verhältnismäßig schwaches Addukt verglichen mit den Addukten von $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit $AlEt_3$ bzw. $GaEt_3$ handelt, da die Winkelweiterung deutlich geringer ausfällt. Gründe für die geringe Adduktstärke von **3** sind sowohl der bereits oben erwähnte hohe s-Orbitalcharakter des freien Elektronenpaares als auch sterische Abstoßungen zwischen den Liganden. Ein weiterer Umstand, der für die Schwäche des Addukts möglicherweise verantwortlich ist, ist eine negative Hyperkonjugation des freien Elektronenpaares am Phosphor mit σ^* -Akzeptororbitalen am

¹² So zeigen Studien von HAALAND et al. einen Zusammenhang zwischen Adduktstabilität und der Änderung gewisser Strukturparameter der freien LEWIS-Base und -Säure gegenüber dem entsprechenden Addukt.^[93] Auf Basis dieses von HAALAND vorgeschlagenen Modelles untersuchten beispielweise SCHULZ et al. systematisch die Adduktstabilität der Verbindungsreihen $R_3Al-ER'_3$ (mit $E = P, As, Sb, Bi$; $R = Et, tBu$, $R' = SiMe_3, iPr$) und erhielten ähnliche Ergebnisse.^[86]

Siliciumatom. Denn es kommt durch die Koordination der $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente zu einer deutlichen Elongation (Schwächung) der P-Si-Bindungen von 225.4(4)-228.4(4) pm gegenüber 224.0(1) pm in der freien Käfigverbindung $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$.

Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen verwandten Verbindung $[(\text{OC})_5\text{WPM}_3]$ zeigt Verbindung **3** unterschiedliche W-C-Bindungslängen zwischen den Kohlenstoffatomen in äquatorialer (bzw. *cis* zum Phosphoratom, 197.3(13)-211.1(11)) und axialer Position (entsprechend *trans*, 192.3(11)-201.0(11)).^[91] Die W-C-Bindungen in **8**, welche *trans* zu dem Phosphoratom stehen, sind i.d.R. circa 8 pm kürzer als die entsprechenden *cis* ständigen W-C-Bindungslängen. Tatsächlich wird eine analoge Bindungslängenverkürzung (bzw. ein *Trans*-Effekt) der *trans*-ständigen W-C-Bindung auch in dem Komplex $[(\text{OC})_5\text{WP}(\text{SiMe}_3)_3]$ beschrieben.^[90] Diese Änderung der Bindungslängen zeigen nach HELM et al., dass der relativ elektronenreiche Phosphanligand nicht in der Lage sei, eine gleichwertige Metall-Ligand-Rückbindung aufzubauen wie der Carbonylligand, den er ersetzt.^[90]

3.2.2 Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (**4**)

Eine weitere Koordinationsverbindung mit der käfigartigen Verbindung des schwereren Homologen Arsen $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ konnte durch Umsetzung mit AlEt_3 erhalten werden. Verbindung **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ebenfalls, wie bei der zuvor diskutierten Verbindung **3**, kommt es hierbei zu einer exocyclischen Koordination je einer Einheit AlEt_3 an den Arsenatomen des Bicycluses (Abbildung 11).

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **4**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
As-Si	235.04(14)-235.75(12)	Si-As-Si	103.18(5)-105.53(4)
As-Al	262.75(15)-264.74(15)	Si-O-Si	147.07(18)-149.96(18)
Al-C	195.9(5)-199.3(4)	C-Al-C	113.7(2)-118.2(2)
As...As	506.66(3)	Al-As-Si	110.93(5)-121.69(5)

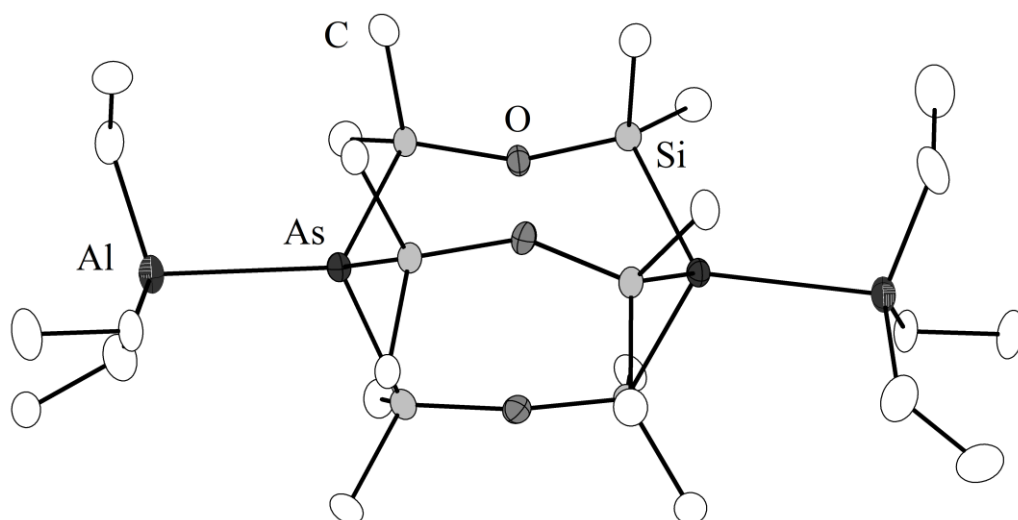


Abbildung 11: Molekülstruktur von **4** im Kristall.

In Verbindung **4** liegen Al-As-Bindungen mit einer Bindungslänge von 262.75(15)-264.74(15) pm vor. Verglichen mit ähnlichen Al-As-Verbindungen ist auch hier die gefundene M-E Bindungslänge wie zuvor auch bei Verbindung **3** verhältnismäßig lang. So wird in $\text{Ph}_3\text{AlAs}(\text{SiMe}_3)_3$ eine Al-As-Bindungslänge von 259.8(1) pm und in **4** eine mittlere Bindungslänge von 263.75 pm beschrieben.^[94] Auch an dieser Stelle deckt sich wie zuvor diese Beobachtung mit der Vermutung einer verringerten LEWIS-Basizität der in dieser Arbeit diskutierten Käfigverbindungen. Deutlicher fällt hier aber die Winkelweitung Si-As-Si zwischen der freien Käfigverbindung (99.90°), und deren Addukt mit AlEt_3 (gemittelt 104.36°) aus. Zu begründen ist dies mit dem Übergang einer pyramidalen Koordination der Arsenatome in der freien Käfigverbindung $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ zu einer verzerrt tetraedrischen Umgebung in dem Addukt $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$. Die Abweichung der Si-As-Si-Winkel vom idealen Tetraederwinkel (109.47°) kann ebenfalls als Maß für die Adduktstabilität gewertet werden. Beispielsweise wird in den Addukten $\text{Et}_3\text{AlAs}(\text{SiMe}_3)_3$ und $\text{Ph}_3\text{AlAs}(\text{SiMe}_3)_3$ ein Si-As-Si Winkel von 106.1° und 105.95° respektive beschrieben, was auf eine etwas stärkere Adduktstärke hindeutet.^[86,94] Entsprechend kann in Anlehnung an ähnliche Studien von DRIESS et al., SCHULZ et al. oder HAALAND et al. erneut die Vermutung einer geringeren LEWIS-Basizität der Käfigverbindungen untermauert werden.^[77,86,93]

Trotz des sterisch relativ geringen Anspruches der Substituenten am Al-Atom und am As-Atom in **4** sind die Si-As-Si-Winkel mit 104.36° in der Größenordnung von Verbindungen, bei denen sterisch deutlich anspruchsvollere Substituenten verwendet

wurden, wie z.B. in $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{AlAs}(\text{SiMe}_3)_3$ (Si-As-Si: 104.78°) oder $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{AlAs}(\text{SiMe}_3)_3$ (Si-As-Si: 104.3°).^[95] Jedoch wird bei diesen Verbindungen längere Al-As-Bindungen als in **4** vorgefunden.

Eine weitere auffällige Strukturänderung, die das Käfiggerüst durch die Koordination mit AlEt_3 erfährt, ist eine Torsion entlang der hypothetischen As-Si-Si-As-Folge. Während, wie oben gezeigt (Abbildung 8), in der freien Käfigverbindung die Siloxaneinheiten nahezu auf Deckung stehen, kommt es durch die Koordination mit zwei Einheiten AlEt_3 zu einer Verdrillung des Käfiggerüsts, was sich in einer Torsion entlang der As-Si-Si-As-Folge von 11.8° äußert. Damit einhergehend, sowie durch die Weitung der Si-As-Si-Winkel, kommt es zu einer Annäherung der As-Brückenkopf-atome um circa 27 pm auf 506.7 pm, wodurch die Flexibilität des Arsanylsiloxangerüsts zum Ausdruck kommt.

3.2.3 Darstellung der Verbindungen $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (**5**) und $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{GaEt}_3]_2$ (**6**)

Des Weiteren gelang es im Rahmen dieser Arbeit auch zwei neuartige Koordinationsverbindungen mit Verbindung **2** zu erhalten. Zum einen führte die Umsetzung von **2** mit AlEt_3 zu einem entsprechenden Addukt $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (**5**). In einer analogen Reaktionsführung wurde Verbindung **2** mit GaEt_3 umgesetzt, und es gelang dabei das entsprechende Addukt $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{GaEt}_3]_2$ (**6**) zu erhalten. Die beiden Verbindungen $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{MET}_3]_2$ mit $\text{M} = \text{Al}$ (**5**) und $\text{M} = \text{Ga}$ (**6**) konnten kristallin erhalten und ihre Struktur im Festkörper bestimmt werden (Abbildung 12 und Abbildung 13).

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **5**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
Sb-Si	255.03(13)-256.33(11)	Si-Sb-Si	99.47(3)-101.32(8)
Sb-Al	286.66(17)-290.11(17)	Si-O-Si	138.4(3)-141.3(4)
Al-C	196.9(9)-199.4(8)	C-Al-C	115.04(4)-118.56(4)
Sb...Sb	551.02(3)	Al-Sb-Si	114.56(5)-118.79(3)

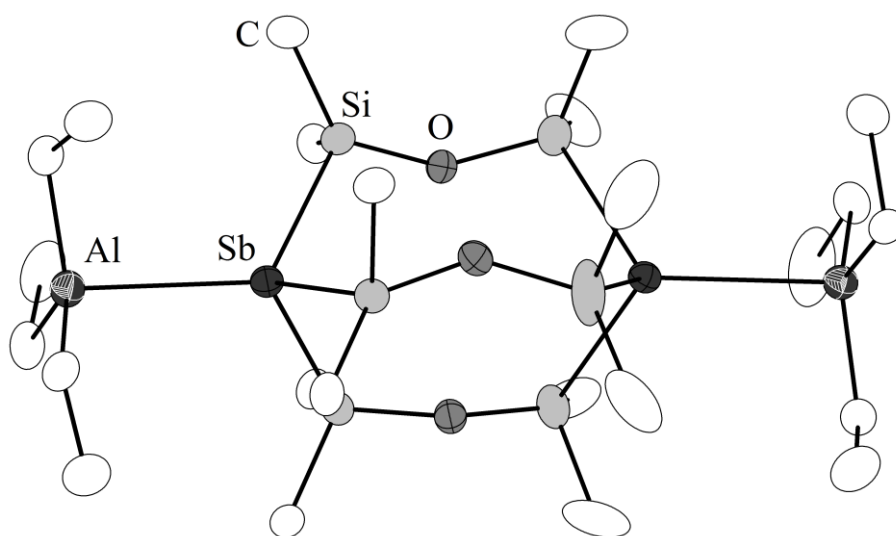


Abbildung 12: Molekülstruktur von **5** im Kristall.

Verbindung **5** und **6** kristallisieren isotyp in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/m$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Wie auch bei den zuvor diskutierten Verbindungen **3** und **4** kommt es hierbei zu einer exocyclischen Koordination je einer Einheit AlEt_3 an den Antimonatomen des Bicyclus.

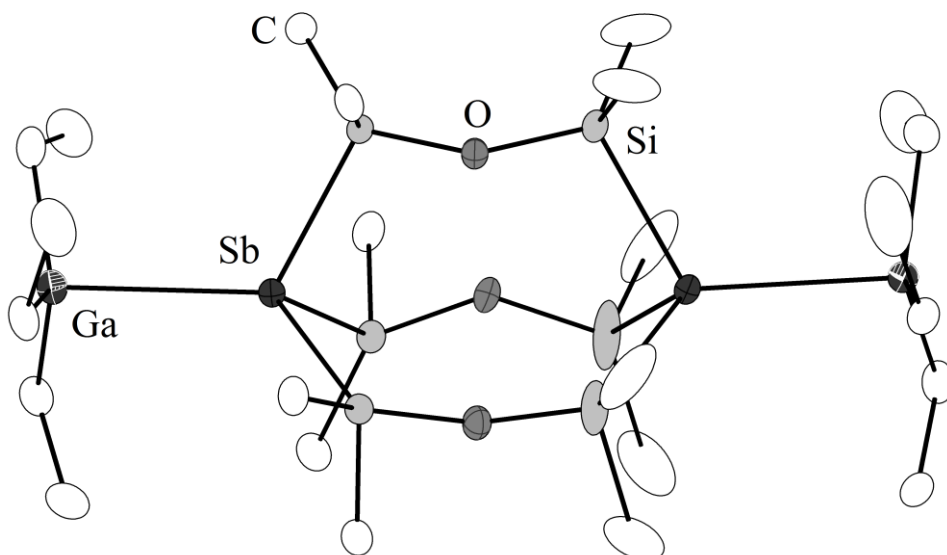


Abbildung 13: Molekülstruktur von **6** im Kristall.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **6**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Sb-Si	255.01(11)-256.43(9)	Si-Sb-Si	98.78(3)-100.68(7)
Sb-Ga	288.96(6)-293.77(6)	Si-O-Si	138.8(3)-141.4(3)
Ga-C	197.4(7)-201.5(6)	C-Ga-C	116.80(3)-119.13(3)
Sb...Sb	555.72(3)	Ga-Sb-Si	114.91(3)-118.94(3)

Wie bei Verbindungen **3** und **4** können auch bei den Addukten der bicyclischen Antimonspezies **5** und **6** aus ihren strukturellen Parametern Rückschlüsse auf die Stärke des LEWIS-Säure-Base-Adduktes gezogen werden. Beide M-Sb-Bindungslängen (sowie die Si-E-Si-Winkel) zeigen aufgrund der ähnlichen Kovalenzradien von Al und Ga sehr ähnliche Werte, liegen aber mit 288.39 pm (Al-Sb, **5**) bzw. 291.37 pm (Ga-Sb, **6**) oberhalb vergleichbarer Verbindungen, die in der Literatur beschrieben worden sind. So ist beispielsweise in $\text{Et}_3\text{Al-Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ ^[96] eine Al-Sb-Bindungslänge von 284.1(1) pm zu finden, bzw. in $\text{Et}_3\text{Ga-Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ eine Ga-Sb-Bindungslänge von 284.6(5) pm.^[97] Auch durch Erhöhung des sterischen Anspruchs der LEWIS-Säure und -Base beim Übergang von $\text{Et}_3\text{Al-Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ zu $\text{tBu}_3\text{Al-SbEt}_3$ ändert sich die Al-Sb-Bindungslänge nur wenig von 284.10 pm auf 284.47 pm (siehe Tabelle 8), demgegenüber in **5** eine mittlere Al-Sb-Bindungslänge von 288.39 pm steht.

Ein ähnlicher Trend setzt sich auch bei den Si-Sb-Si-Winkeln an den Brückenkopfaten fort. So beträgt dieser Winkel in der freien Käfigverbindung **2** circa 95° und wird durch den Übergang zu einer verzerrt tetraedrischen Umgebung des Antimons in **5** und **6** deutlich geweitet zu 100.42° (**5**) und 99.64° (**6**). Der Betrag dieser Winkelweitung spiegelt den zu erwartenden Trend der schwächeren Adduktstärke von **5** zu **6** wieder. Die in **5** und **6** gefundenen Si-Sb-Si-Winkel sind etwas geringer als in den ähnlichen Verbindungen (d. h. mit vergleichbarem sterischen Anspruch der Silylsubstituenten) $\text{Et}_3\text{M-Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ (M = Al: 103.6°, Ga: 103.0°) (d. h. mit vergleichbarem sterischen Anspruch).^[96–98] Ähnlicher sind die Si-Sb-Si-Winkel von **5** und **6** mit sterisch anspruchsvolleren LEWIS-Säuren wie z.B. in $\text{tBu}_3\text{Ga-Sb}(\text{SiMe}_3)_3$ (100.7°).^[99] Die relativ starke Abweichung der Si-Sb-Si-Winkel in **5** und **6** vom idealen Tetraederwinkel kann entsprechend erneut als Indiz eines relativ schwachen Adduktes gewertet werden. Ein Überblick wichtiger Bindungsparameter einer Reihe ähnlicher Koordinationsverbindungen ist in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8: Überblick ausgewählter Strukturparameter einiger zu **5** und **6** ähnlicher, in der Literatur beschriebener Koordinationsverbindungen.

	M-Sb [pm]	X-Sb-X [°]	C-M-C [°]
[Sb ₂ {(SiMe ₂) ₂ O} ₃] (2)	-	94.93	-
[Sb ₂ {(SiMe ₂) ₂ O} ₃][AlEt ₃] ₂ (5)	288.39	100.42	116.9
Et ₃ Al-Sb(SiMe ₃) ₃ ^[100]	284.10	103.6	115.8
<i>i</i> Bu ₃ Al-Sb(SiMe ₃) ₃ ^[101]	284.79	104.08	116.8
Me ₃ Al-Sb <i>t</i> Bu ₃ ^[102]	283.44	106.37	115.9
<i>t</i> Bu ₃ Al-SbEt ₃ ^[102]	284.47	98.04	116.2
<i>t</i> Bu ₃ Al-Sb <i>i</i> Pr ₃ ^[102]	292.67	100.51	115.6
[Sb ₂ {(SiMe ₂) ₂ O} ₃][GaEt ₃] ₂ (6)	291.37	99.64	117.2
Et ₃ Ga-Sb(SiMe ₃) ₃ ^[97]	284.60	103.0	116.1
<i>t</i> Bu ₃ Ga-Sb(SiMe ₃) ₃ ^[99]	302.70	100.70	117.1
<i>t</i> Bu ₃ Ga-Sb <i>i</i> Pr ₃ ^[103]	296.18	100.19	115.9

Ebenfalls erfährt das Käfiggerüst eine Änderung der zuvor in der freien Käfigverbindung beobachteten Torsion entlang der Siloxanbrücken. So liegt in der freien Käfigverbindung **2** eine Torsion von etwa 26.7°, und in den koordinierten Verbindungen von 0.4° (**5**) und 0.2° (**6**) (siehe Abbildung 14) vor. Ähnliches wurde zuvor auch bei den Phosphanly- bzw. Arsanylsiloxanverbindungen [E₂{(SiMe₂)₂O}₃] und ihren Koordinationsverbindungen beschrieben (vide supra), wobei sich die dort konstatierte Änderungen exakt umgekehrt zu den hier beschriebenen Feststellungen verhalten (für E = As wird in der freien Käfigverbindung eine Torsion von 0.7° und in ihrer Koordinationsverbindung mit AlEt₃ von 11.8° gefunden). Die Änderung dieser Torsion, d.h. zwischen der freien Käfigverbindung und den entsprechenden LEWIS-Addukten, steht im Zusammenhang mit den zuvor beschriebenen Winkeländerungen, und ist als geometrische Notwendigkeit zu betrachten, bzw. kann in einem gewissen Maße auch Packungseffekten geschuldet sein. Damit einhergehend kommt es zu einer Annäherung der Sb-Brückenkopf-atome um circa 30 pm in **5** (auf 551.02 pm) und 25 pm in **6** (auf 555.72 pm), wodurch die Flexibilität des Stibanylsiloxangerüsts zum Ausdruck kommt.

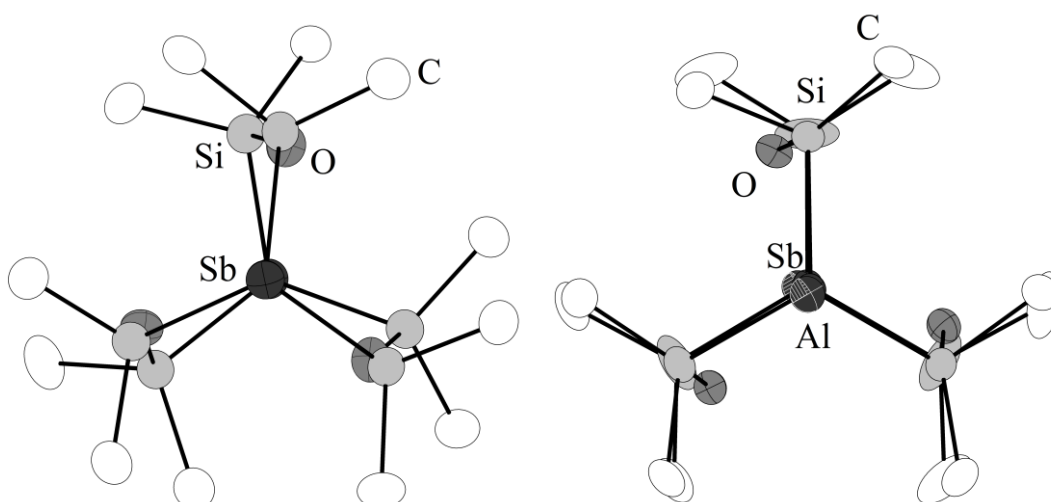


Abbildung 14: Molekülstruktur von **2** (links) und **5** (rechts) im Kristall.

Blickrichtung entlang der Sb-Sb-Kernverbindungsachse (Torsionwinkel von 26.7° links und 0.4° rechts). Zum besseren Bildverständnis sind bei **5** die Et-Gruppen der AlEt_3 -Einheiten nicht gezeigt.

3.2.4 Vergleich und Trends der Bicyclen und deren Koordinationsverbindungen

LEWIS-Säure-Base Reaktionen zwischen Verbindungen der Gruppe 13 und 15 sind intensiv erforscht worden, wobei die wohl erste Verbindung dieser Art, $\text{F}_3\text{B-NH}_3$, bereits auf GAY-LUSSAC zurückgeht.^[104,105] Der Fokus dieser Forschung lag bislang meist auf Koordinationsverbindungen der leichteren Elemente der Gruppe 13 und 15, die bis dato in sehr großer Anzahl systematisch untersucht wurden.^[106,107] Deutlich weniger hingegen ist über die Koordinationschemie der schweren Homologe der Gruppe 15, As und Sb bekannt.^[86,89,101] Vor allem im Falle des Antimons sind derartige Verbindungen der Form $\text{R}_3\text{M-SbR}'_3$ mit $\text{R} = \text{Alkylrest}$ und $\text{R}' = \text{Silylrest}$ bis auf wenige Ausnahmen bisher kaum beschrieben worden und als Konsequenz sind strukturelle Informationen kaum greifbar. Im Rahmen dieser Arbeit konnte, wie oben gezeigt wurde, hierzu ein Beitrag geleistet werden, und es ist daher möglich z.B. strukturelle Trends der Verbindungen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ in der Reihe $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ zusammenzutragen und zu diskutieren.

Tabelle 9: Überblick ausgewählter Bindungslängen und -winkel¹³ der käfigartigen Verbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ für E = P, As, Sb sowie deren Koordinationsverbindungen mit $AlEt_3$.^[59,60]

	E-Si [pm]	Si-E-Si [°]	E-Al [pm]	C-Al-C [°]	Al-C [pm]	Torsion [°]	E...E [pm]
$[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$	224.15	102.29	-	-	-	0.6	510.68
$[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ - $[AlEt_3]_2$	226.24	105.62	254.73	115.51	198.69	11.3	490.35
$[As_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$	234.14	99.90	-	-	-	0.7	533.50
$[As_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ - $[AlEt_3]_2$ (4)	235.39	104.36	263.75	115.4	198.42	11.8	506.7
$[Sb_2\{(SiMe_2)_2O\}_3](2)$	256.28	94.93	-	-	-	26.7	580.83
$[Sb_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ - $[AlEt_3]_2$ (5)	255.58	100.42	288.39	116.94	198.00	0.4	551.02

Ein Vergleich der bereits zuvor beschriebenen wie auch hier diskutierten Verbindungen der Reihe $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3][AlEt_3]_2$, also derselben LEWIS-Säure mit den käfigartigen Verbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ für E = P, As, Sb, spiegelt nahezu den oben diskutierten Trend der Stärke der Addukte wieder, wie Tabelle 9 zu entnehmen ist. Anhand dieser Untersuchungen kann außerdem gezeigt werden, dass diese Verbindungen in der Regeln den klassischen Modellen nach HAALAND^[93] oder den Bent'schen^[12] – bzw. den Gutmann'schen^[108] Regeln Folge leisten.

Werden die Änderungen der E-Si-Bindungslängen zwischen den freien käfigartigen Verbindungen der Form $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ und den Koordinationsverbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3][AlEt_3]_2$ betrachtet, so kommt es durch die Koordination im Falle von E = P und As zu einer geringfügigen Elongation der E-Si Bindungen. Diese kann in Einklang mit dem Übergang der Koordinationszahl KZ = 3 zu KZ = 4 durch den erhöhten Platzanspruch erklärt werden (vgl. Druck-Koordinations-Regel). Im Falle von E = Sb ist kaum eine Änderung der E-Si-Bindung zu beobachten, da es durch die Erhöhung der Koordinationszahl zu keinem kompetitiven Raumanspruch der Liganden in der größeren Koordinationssphäre des Antimons kommt.

¹³ Die angegebenen Werte, ausgenommen des E-E-Abstandes, sind gemittelt worden; die für die Torsion angegebenen Werte sind auf die hypothetischen E-Si-Si-E-Bindungsfolgen bezogen.

Das Maß der Änderung des Si-E-Si-Winkels zwischen freier Käfigverbindung und der koordinierten Form ist invers zu den zu erwarteten Adduktstärken. So wird eine Weitung des Si-E-Si-Winkels zwischen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ und $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3][AlEt_3]_2$ für E = Sb (**2** und **5**) von circa 5.5° konstatiert, für E = As circa 4.5° und E = P nur 3.3° . Damit einhergehend ist eine Annäherung der Brückenkopfatome durch die Koordination mit $AlEt_3$ festzustellen, und zwar bei E = P um 20.33 pm, E = As um 26.80 pm und E = Sb um 29.81 pm. Allerdings spiegeln die Absolutwerte der Si-E-Si-Winkel der koordinierten Form durch ihr Abweichen vom idealen Tetraederwinkel den zu erwartenden Trend der Adduktstärken $E = P > As > Sb$ wider.

Weniger Aussagekraft haben die Strukturparameter und deren Trends der LEWIS-Säure $AlEt_3$, die in allen Verbindungen aus Tabelle 9 nur sehr wenig voneinander abweichen. Die von SCHULZ et al. angefertigten Studien zum Einfluss der Adduktstärke auf strukturelle Merkmale in der Verbindungseihe $R_3Al-E(SiMe_3)_3$ (E = P, As, Sb, Bi) legten in Anlehnung an Studien von HAALAND et al. nahe, dass es zu einer Elongation der C-Al-Bindungen, sowie zu einer Winkelverkleinerung des C-Al-C-Winkels mit steigender Adduktstärke kommt.^[86,93] Zwar lässt sich aus den Werten in Tabelle 9 dieser Trend zumindest grob erkennen, jedoch lassen die geringen Unterschiede dieser Werte im Rahmen der Messgenauigkeit keinen eindeutig Schluss zu, obwohl der beobachtete Trend auch den zu erwartenden Ergebnissen entspricht.¹⁴

Des Weiteren ist in allen Verbindungen eine Änderung der Torsion (E-Si-Si-E) zwischen freier Verbindung $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ und den Koordinationsverbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3][AlEt_3]_2$ zu konstatieren. Für E = P und As führt die Koordination ausgehend von einer nahezu ekliptischen Anordnung (vgl. Abbildung 8) zu einer Verdrillung von je circa 11.5° . Demgegenüber ist für E = Sb in der freien Käfigverbindung **2** eine Torsion von 26.7° zu beobachten, die durch Koordination mit $AlEt_3$ in **5** mit 0.7° nahezu verschwindet (vgl. Abbildung 14); der Trend der für E = P und As zu beobachten ist, ist demnach umgekehrt zu dem für E = Sb.

¹⁴ In den hier angedeuteten Studien von SCHULZ et al. und HAALAND et al. werden teilweise ähnlich geringe Unterschiede der Bindungswinkel- und -längen diskutiert und teilweise durch quantenmechanische und thermodynamische Rechnungen gestützt.^[86,93]

3.2.5 Umsetzungen der Käfigverbindungen mit Salzen schwach koordinierender Anionen: Synthese von $[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ (7) und $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ (8)

Neben den oben gezeigten Studien bezüglich der Koordination starker LEWIS-Säuren an die käfigartigen Verbindungen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ wurden auch Studien bezüglich der Koordination im Innern des Käfiggerüsts im Rahmen dieser Arbeit näher untersucht.

Wie in der Einleitung bereits dargelegt (Kapitel 1.3.3), wurde hierzu ein Lithiumsalz eines schwach koordinierenden Anions in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel als Reaktionsmedium gewählt, um konkurrierende Koordinationsreaktion zu umgehen (vgl. Schema 5). Im Falle von $\text{E} = \text{P}$ ist bereits gezeigt worden, dass das Käfiggerüst unter diesen Bedingungen dimerisiert (Abbildung 5). Da in der Reihe von $\text{E} = \text{P}$, As , Sb , Bi die E-Si -Bindungslängen sowie die E-E -Abstände stetig steigen (siehe Tabelle 9), wurde die Fragestellung verfolgt, ob aufgrund der in dieser Reihe steigenden Größe des Käfiginnenraumes eine Koordination des Lithiumkations im Käfiginnern möglich sei, ohne dass es zu einer Dimerisierungsreaktion kommt.

Im Falle der schweren Homologen $\text{E} = \text{Sb}$, Bi wurden lediglich Zersetzungsreaktionen und Abscheidungen des entsprechenden Metalle beobachtet, ohne Einlagerungsverbindungen eindeutig nachweisen zu können. Es gelang aber im Falle von $\text{E} = \text{Sb}$ durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie Hinweise auf eine Einlagerungsverbindung $\text{Li}@\text{[Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]^+$ in Lösung zu erhalten, aber aufgrund der hohen Sensibilität der Verbindung konnten keine weiteren Nachweise diesbezüglich erhalten werden. So ist im ^{29}Si -NMR-Spektrum vor der Zugabe des Lithiumsalzes eines schwach koordinierenden Anions das Signal der reinen Verbindung **2** bei 4.9 ppm zu erkennen, nach Zugabe des Lithiumsalzes und 60 min Rühren bei 0°C nur noch ein Signal bei circa 21.7 ppm, was vorsichtig als Indiz zur Entstehung einer Einlagerungsverbindung gewertet werden kann (Abbildung 15). Versuche diese vermeintliche Einlagerungsverbindung zur Kristallisation zu bringen oder das Lösungsmittel zu entfernen führten stets zur Zersetzung bzw. zur Abscheidung eines Antimonspiegels. Aufgrund der unzureichenden Analytik kann aber keine gewissenhafte Aussage diesbezüglich getroffen werden. Allerdings steht das Ergebnis dieses NMR-Experiments zumindest im Einklang mit der Erwartung eine Einlagerungsverbindung erhalten zu können (vide supra, Vergrößerung des Käfiginnenraums, sowie Einleitung bzgl. Bildung von $\text{Li}@\text{[P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{SiMe}_2(\text{OSiMe}_2)_2\}]^+$ Abbildung 1). Des Weiteren sind die Änderungen der ^{29}Si -

Verschiebungen bei der kryptandartigen Verbindung $[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{SiMe_2(OSiMe_2)_2\}]$ von 11.5 ppm ($\delta(^{29}Si)$ von $-SiPr_2OSiPr_2-$) und der Einlagerungsverbindung $Li@[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{SiMe_2(OSiMe_2)_2\}]^+$ zu 25.7 ppm ($\delta(^{29}Si)$ von Li^+ an $-SiPr_2OSiPr_2-$), d.h. $\Delta \delta(^{29}Si) = 14.2$) verblüffend ähnlich.

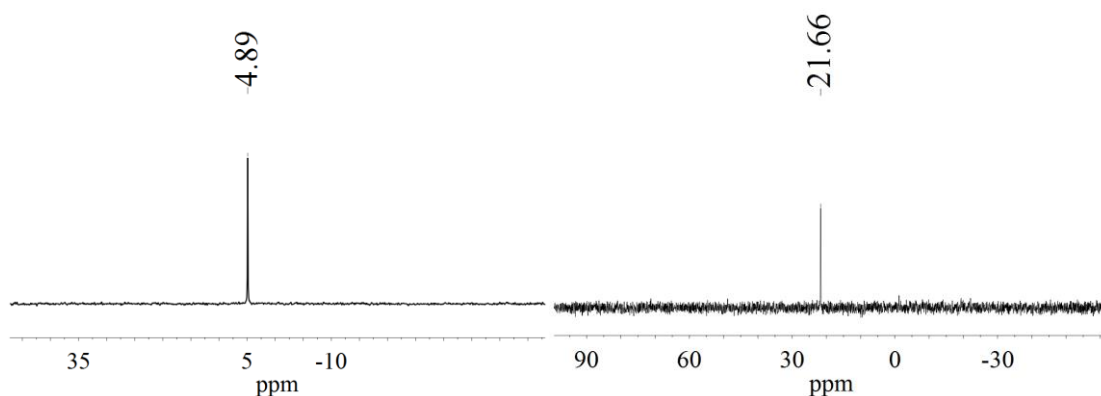


Abbildung 15: Umsetzung der bicyclischen Verbindung $[Sb_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ (**2**) (links) mit $Li[Al\{OC(CMe_3)_3\}_4]$ führt im ^{29}Si -NMR Spektrum zu einer deutlichen Verschiebung des Signals (rechts).

Aus den oben gezeigten ^{29}Si -Spektren der Umsetzung von $[Sb_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ (**2**) mit $Li[Al\{OC(CMe_3)_3\}_4]$ kann unter Vorbehalt der unzureichenden Analytik vermutet werden, beim Übergang von $E = As$ zu $E = Sb$ in der Reihe $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ einen ausreichend großen Käfiginnenraum zu erschließen, der der Einlagerung eines Lithiumkations genügend Platz bietet. Diese Annahme wird insofern durch die Strukturparameter der kristallographischen Analyse der Verbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ (mit $E = P, As, Sb, Bi$) gestützt, als dass die Änderungen jener zwischen $E = As$ und Sb deutlicher sind (z.B. E-Si-Bindungslängen, E-E-Abstand, vgl. Tabelle 9) als zwischen $E = P$ und As (d-Block-Kontraktion/ *post-transition*-Effekt).

Eindeutiger verläuft dagegen die Reaktion der käfigartigen Verbindung $[As_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit $Li[Al\{OC(CMe_3)_3\}_4]$. Nachdem das Reaktionsgemisch 30 Tage bei Raumtemperatur gerührt wurde, konnten bei Lagerung bei 6°C lediglich Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse ungeeignet waren. Erst nach Zugabe einiger Tropfen THF sowie weiteren zwei Tage Rühren konnten unter selben Bedingungen geeignete Einkristalle erhalten werden. Tatsächlich handelte es sich dabei erneut um eine dimerisierte Spezies, ähnlich wie es in den dieser Arbeit vorangegangenen

Arbeiten bereits für die phosphoranaloge Verbindung $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ nachgewiesen wurde.

Die erhaltene Verbindung $[As_4\{(SiMe_2)_2O\}_6]$ (**7**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abbildung 16) mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die vier As-Atome liegen in einer Ebene und bilden zwei Paare aus (As1/ As2' und As2/ As1'), die innerhalb eines Paares (As1/ As2' und As2/ As1') durch zwei Disiloxanbrücken (As1...As2'-Abstand 358.5 pm) und jedes dieser As-Paare mit einer Disiloxaneinheit zum gegenüberliegenden As-Paar verbunden sind (As1/ As2, Abstand 390.6 pm). Das zentrale As₄-Quadrat ist mit einem As1-As2-As1'-Winkel von 87.3° und einem As2-As1'-As2'-Winkel von 92.8° nahezu rechtwinklig und hat eine Fläche von circa 14 Å², wobei die As1-As1'-Diagonale circa 517.3 pm lang ist. Jedes As Atom besitzt eine nahezu trigonale pyramidale Anordnung, bei der die As-Atome in das Zentrum des As₄-Quadrates zeigen.

Die As-Si-Bindungslängen entsprechen denen typischer As-Si-Bindungen. Die Si-As-Si-Innenwinkel an den As-Atomen unterscheiden sich deutlich durch die Art der Verbrückung des dazugehörigen Siloxans. So fallen die Si-As-Si-Winkel der Siloxanbrücken, welche zum doppeltverbrückten As-Paar (As1-As2') gehören (Si3-O3-Si5 sowie Si2-O2-Si4) mit circa 98.2° deutlich kleiner aus als die anderen Si-As-Si-Winkel (z.B. Si1-As1-Si2 108.7°). Ebenfalls unterscheiden sich die Si-O-Si-Winkeln, die im Falle des doppeltverbrückten As-Paars (As1-As2') zwischen 138.1° (Si2-O2-Si4) und 143.0° (Si3-O3-Si5) liegen, und im Falle der Siloxanbrücke zwischen As1 und As2 bei 155.6° (Si1-O1-Si6) liegt. Interessant ist, dass bei Letzterer ebenfalls die Si-O-Bindungslängen geringfügig kürzer ausfallen, und zudem die zugehörigen Signale im ²⁹Si-NMR (Si1 und Si6: ²⁹Si-NMR (C₆D₆): δ = 7.9 ppm sowie Si2-5: 13.6 ppm, sehr gut anhand der Intensitäten zuzuordnen) eine höhere Verschiebung ins Hochfeld erfahren. Ebenfalls scheinen die Si-O-Bindungslängen mit kleinerem Si-O-Si-Bindungswinkel geringfügig länger zu werden. Dieser Trend ist auch bei dem Edukt $[As_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit einem Siloxanwinkel von 147.8° einem Signal im ²⁹Si-NMR bei 9.3 ppm sowie einer Si-O Bindungslänge von 163.69 pm, zu erkennen und reiht sich so exakt zwischen die experimentellen Werte von Verbindung **7** ein. Diese beobachteten Unterschiede mögen geringfügig sein, doch fügen sie sich sehr gut in die Hypothese eines Zusammenhangs zwischen Si-O-Si-Siloxanwinkel, Si-O-Bindungslänge und ²⁹Si-Verschiebung ein, die im nächsten Kapitel (3.3.2) ausführlicher diskutiert werden und sich gut in die gängigen Bindungsmodelle der Si-O-Bindung (siehe Kapitel 1.2) einfügen lässt.

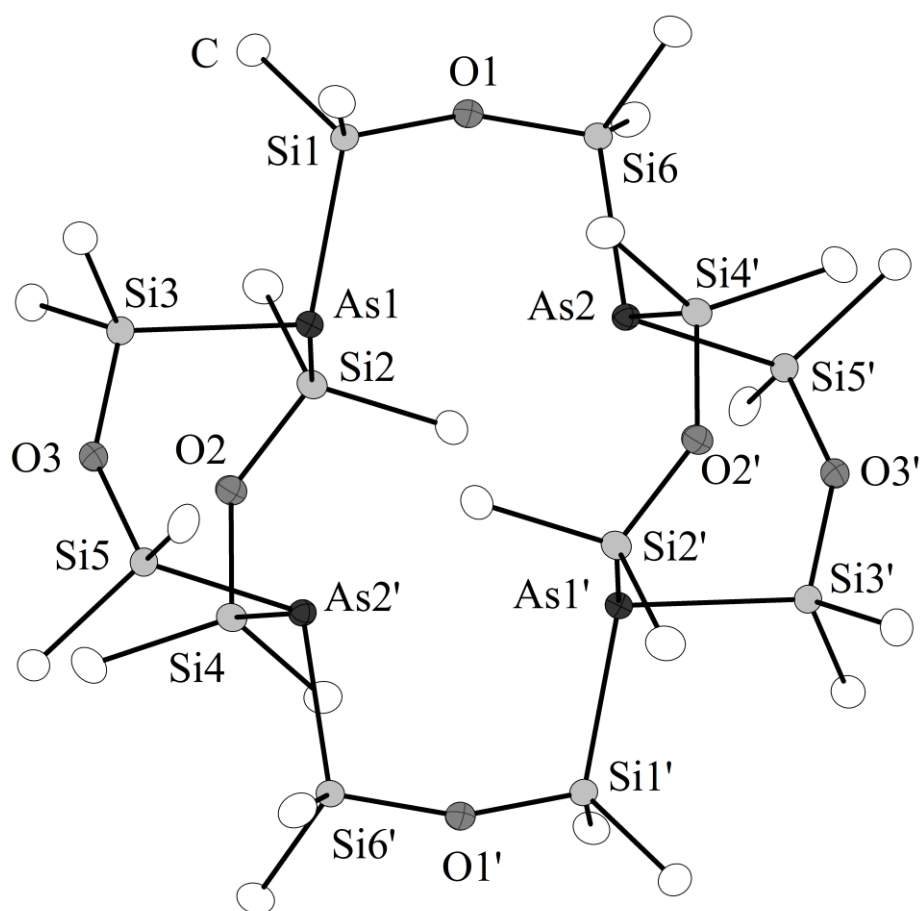


Abbildung 16: Molekülstruktur von **7** im Kristall.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **7**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
As1-Si1/ As2-Si6	234.22(6) -234.65(6)	Si3/2-As1-Si1	102.369(19)- 108.67(2)
As1-Si2/3	234.09(5)- 235.68(5)	Si2-As1-Si3	97.724(19)- 98.702(19)
As2-Si4/5			
Si1/6-O1	163.50(14)-163.80(14)	Si1-O1-Si6	155.55(10)
Si3/5-O3	164.23(14)- 164.89(14)	Si3-O3-Si5/	138.09(9)- 143.02(9)
Si2/4-O2		Si2-O2-Si4	

Wird das Käfiggerüst von Verbindung **7** mit der monomeren Form des Eduktes $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ verglichen, werden Bruch und Neuknüpfung von Si-As-Bindungen (der schwächsten Bindungen in diesem Gerüst) als Bedingung zur Entstehung von **7**

ersichtlich. Auch wenn dies nach einem nicht geklärten Mechanismus erfolgt, so kann von einem Templateffekt des Li-Kations ausgegangen werden, denn im Fall der Bildung der analogen Phosphorverbindung konnte eine Einlagerung des Kations in das dimerisierte Käfiggerüsts der Form $\text{Li}@\text{P}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6$ nachgewiesen werden. Die Bedingung der Gegenwart des harten, stark polarisierenden Li-Kations bei dieser Dimerisierungsreaktion wird zudem durch Substitution mit einem Na-Kation demonstriert. So kommt es bei Verwendung des analogen, schwach koordinierenden Anions mit Na als Kation $\text{Na}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CMe}_3)_3\}_4]$ unter denselben Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **7** zu keiner Dimerisierungsreaktion. Es war jedoch möglich, eine neuartige heteroleptische Koordinationsverbindung (**8**) des bicyclischen Diarsanylsiloxans $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ zu erhalten. Dabei werden die Na-Kationen durch je ein As-Atom des Käfiggerüsts koordiniert und die Koordinationssphäre durch das schwach koordinierende Anion ergänzt (Abbildung 17). Daher kann Verbindung **8** als weiteres Beispiel einer Koordinationsverbindung des käfigartigen Bicycluses $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ betrachtet und nach analogen Gesichtspunkten wie oben diskutiert werden. In **8** besitzt die Na^+ -As-Einfachbindung eine Länge von circa 292 pm. In der Literatur finden sich nur wenige vergleichbare, röntgenographisch charakterisierte Spezies mit einer Na^+ -As-Bindung. So lassen sich aber Na^+ -As-Abstände einer Länge von 293.7 - 296.2 pm in $[(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)\text{NaAsPh}_2]_n$ ^[109] oder 300.7-324.2 pm in $[\{\text{H}_2\text{Al}\}_3\text{AsSiPr}_3\}_3]_2\text{Na}_4(\text{thf})_5$ ^[2-110] finden und liegen damit, in Anbetracht der stark verschiedenen Koordinationsmodi, dennoch in einem ähnlichen Bereich.

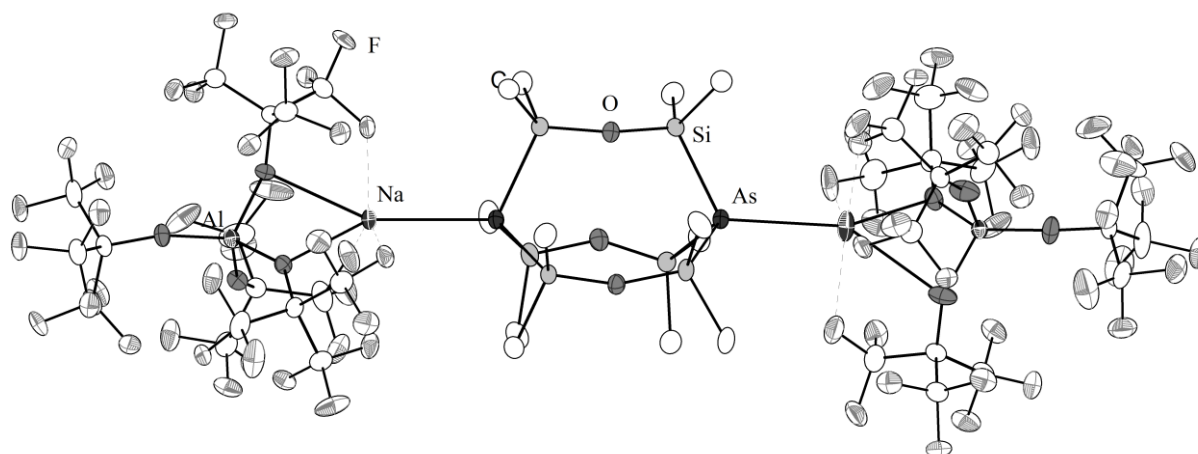


Abbildung 17: Molekülstruktur von **8** im Kristall.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **8**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
As-Si	234.12(17)-235.55(16)	Si-As-Si	101.86(6)-104.33(6)
Si-O	162.8(4)-164.0(4)	Si-O-Si	148.0(2)-151.0(3)
As-Na	291.2(2)-292.47(19)	As-Si-O	110.53(14)-111.92(14)
F-Na	236.2(4)-238.7(6)	Na-As-Si	111.15(6)-119.91(8)
Na-O	241.4(4)-242.3(5)	O-Na-As	114.21(15)-152.82(15)
As...As	518.82(1)	O-Na-O	61.40(13)-62.32(12)

Das zentrale Käfiggerüst $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ erfährt durch die Koordination an das Metallkation eine Änderung einiger Strukturparameter, wie es auch für die anderen oben diskutierten Koordinationsverbindungen der Bicyclen $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ der Fall ist. Da es sich bei der Wechselwirkung zwischen dem Na-Kation und dem Arsanylsiloxan $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ wohl um eine verhältnismäßig schwache Wechselwirkung, mit hohem ionischen Bindungsanteilen handelt (verglichen z.B. mit der As-Al-Bindung in **4**), fallen die Änderungen der strukturellen Parameter weniger deutlich aus als es zwischen dem freien Käfiggerüst $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ und dessen Addukt mit AlEt_3 (**4**) der Fall ist. In Verbindung **8** wird auch eine Weitung des Si-As-Si-Winkels auf durchschnittlich 102.8° vorgefunden, gegenüber der freien Käfigverbindung mit 99.90° und in **4** mit 104.36° (Tabelle 12). Damit einhergehend wird ebenfalls eine Torsion entlang der hypothetischen As-Si-Si-As-Folge von 6.7° und ein Abstand der Brückenkopf-atome von 518.82 pm in **8** konstatiert, was ebenfalls zwischen der freien Käfigverbindung und dem Addukt mit AlEt_3 liegt. Auch hier lässt sich also der Schluss eines Zusammenhanges zwischen der Änderung wichtiger Strukturparameter und der Stärke des Adduktes ziehen, wie es bereits oben diskutiert wurde.

Die Na-Kationen in **8** werden neben einem As-Atom des käfigartigen Liganden durch Koordination zu je zwei O-Atomen und drei F-Atomen des schwach koordinierenden Anions koordinativ abgesättigt und erreichen auf diese Weise die Koordinationszahl 7. Die Umgebung der Na-Kationen kann als stark verzerrte pentagonal pyramidale Koordinationssphäre beschrieben werden (Abbildung 18). Der Na-O-Abstand beträgt 241.4 - 242.3 pm, wobei ein weiteres O-Atom einen Abstand von circa 270 pm einnimmt. Ähnliches gilt für die Na-F-Abstände von 236.2 - 238.7 pm, da auch hier ein weiteres F-Atom auftritt, welches mit circa 290 pm einen deutlich höheren Abstand aufweist. Die

Koordinationssphäre ist in Abbildung 18 als Ausschnitt gezeigt, wobei hier nur die kürzeren Na-O- und Na-F-Abstände als Bindung kenntlich gemacht sind.

Tabelle 12: Vergleich einiger Bindungslängen und -winkel¹⁵ zwischen der freien Käfigverbindung $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ und dessen Addukten mit AlEt_3 (**4**) und $[\text{Na}\{\text{Al}(\text{OR}_\text{F})_4\}]$ (**8**).

	As-Si [pm]	Si-As-Si [°]	As-M [pm]	Torsion [°]	E···E [pm]
$[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$	234.14	99.90	-	0.7	533.50
$[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ $[\text{AlEt}_3]_2$ (4)	235.39	104.36	263.75	11.8	506.7
$[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ - $[\text{Na}\{\text{Al}(\text{OR}_\text{F})_4\}]_2$ (8)	234.75	102.79	291.84	6.7	518.82

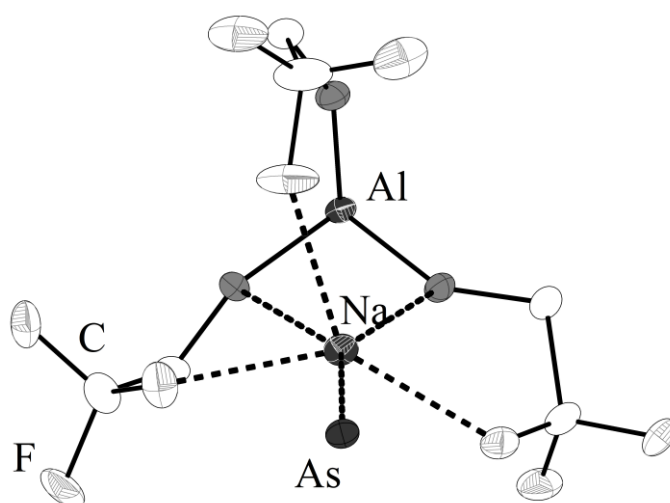


Abbildung 18: Ausschnitt der Koordination des Na-Kations in $[\text{Na}\{\text{Al}(\text{OR}_\text{F})_4\}]_2[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (**8**).

In der Literatur sind bereits einige Verbindungen, bei denen eine Natrium-Fluor-Wechselwirkung von F-Atomen einer CF_3 -Einheit vorliegt, beschrieben worden. Dabei bewegen sich die $\text{F}-\text{Na}^+$ -Abstände der Verbindungen innerhalb eines weiten Bereiches

¹⁵ Die angegebenen Werte, ausgenommen des E-E-Abstandes, sind gemittelt worden; die für die Torsion angegebenen Werte sind auf die hypothetische E-Si-Si-E-Bindungsfolgen bezogen.

zwischen 230 - 300 pm, und entsprechend sind die in **8** gefundenen Abstände als recht kurz anzusehen.^[111] Im ^{19}F -NMR der Verbindung wird nur ein Singulett für alle F-Atome gefunden, was auf einen schnellen Austausch der F-Na-Kontakte in Lösung hinweist, wie es auch von GRIECO et al. für $[\text{Li}\{\text{Al}(\text{OR}_\text{F})_4\}]$ (hier: $\text{R}_\text{F} = \text{CPh}(\text{CF}_3)_2$) beschrieben wird oder auf eine Dissoziation zu lösungsmittelgetrennte Ionenpaaren.^[112]

3.3 Siloxanverbrückte Pnikogenverbindungen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten

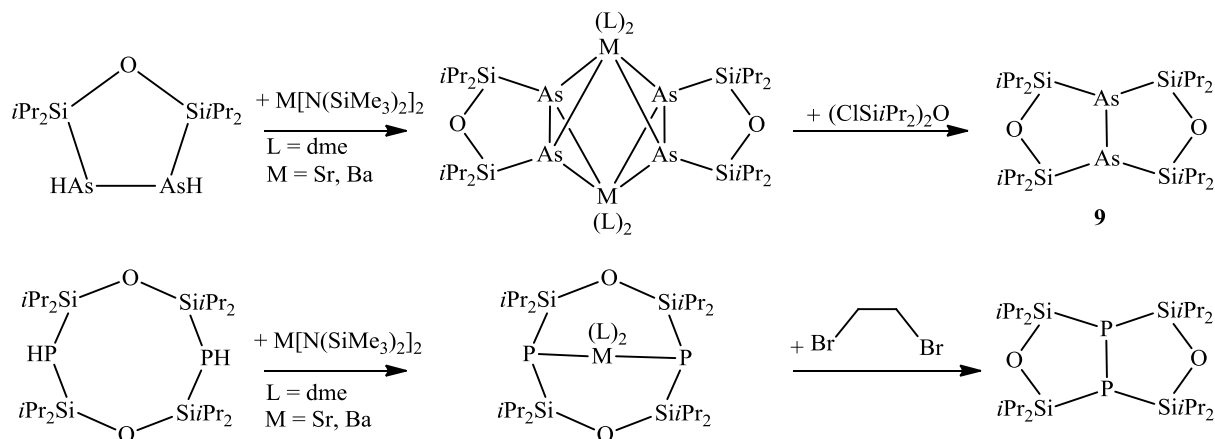
Wie in Kapitel 1.3.4 dargelegt wurde, sind Synthese sowie Funktionalisierungen und weitere Untersuchungen zu dem isopropylsubstituierten Diphosphanylsiloxan $(\text{H}_2\text{PSiPr}_2)_2\text{O}$ bereits eingehend studiert worden.^[35,61,113] Im Rahmen der, dieser Arbeit vorangehenden, Diplomarbeit konnten der Synthesepfad sowie erste koordinationschemische Untersuchungen, auch für die entsprechenden arsenfunktionalisierten Verbindungen $(\text{H}_2\text{AsSiPr}_2)_2\text{O}$ und $(\text{HASiPr}_2)_2\text{O}$, bereits beschritten werden. An diese Studien wurde in der vorliegenden Promotionsarbeit angeknüpft und es konnten weitere Verbindungen erhalten sowie entscheidende Unterschiede im Reaktionsverhalten des Phosphanyl- und des Arsanylsiloxans herausgearbeitet werden.

3.3.1 Synthese von $[\text{As}_2\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2]$ (**9**)

In der Einleitung ist bereits die Möglichkeit diskutiert worden, das erhaltene Produktgemisch bei der Reaktion von $[\text{Li}(\text{dme})\text{AsH}_2]$ mit dem isopropylsubstituierten Dichlordisiloxan $(\text{ClSiPr}_2)_2\text{O}$ durch Metallierung und fraktionierte Kristallisation zu trennen. Auf Grundlage dessen war es im Rahmen der Promotionsarbeit nun möglich, gezielt weitere Untersuchungen hinsichtlich Folge- und Koordinationschemie zu betreiben, und neue Verbindungen in weiterführenden Reaktionsschritten zu erhalten.

Durch Umsetzung der salzartigen Verbindung $[(\text{HASiPr}_2)_2\text{O}]\text{Sr}(\text{dme})_2$ (Schema 14) mit einem weiteren Äquivalent des dichlorierten Disiloxans $(\text{ClSiPr}_2)_2\text{O}$ war es möglich, die kantenverknüpfte, bicyclische Verbindung $[\text{As}_2\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2]$ (**9**) zu erhalten. Verbindung **9** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine entsprechende isostrukturelle Verbindung auf Basis des Phosphanylsiloxans ist bereits beschrieben worden, jedoch wurden beide Verbindungen auf verschiedenen Reaktionspfaden dargestellt. Die zu **9** analoge Phosphorverbindung wurde durch Deprotonierung des achtgliedrigen Phosphanylsiloxancycluses $[\text{HP}(\text{SiPr}_2)\text{O}]_2$ und anschließender Oxidation unter intramolekularer P-P-Einfachbindungsknüpfung erhalten,^[62] während **9** durch Substitution der H-Atome mit

einer weiteren Siloxaneinheit in einer Salzeliminierungsreaktion aus dem offenkettigen Diarsanyldisiloxan dargestellt werden konnte (Schema 18).



Schema 18: Synthesepfade der bicyclischen Verbindungen $[E_2\{(Si(iPr_2)_2O)_2\}]$
für $E = P$ und As .^[62]

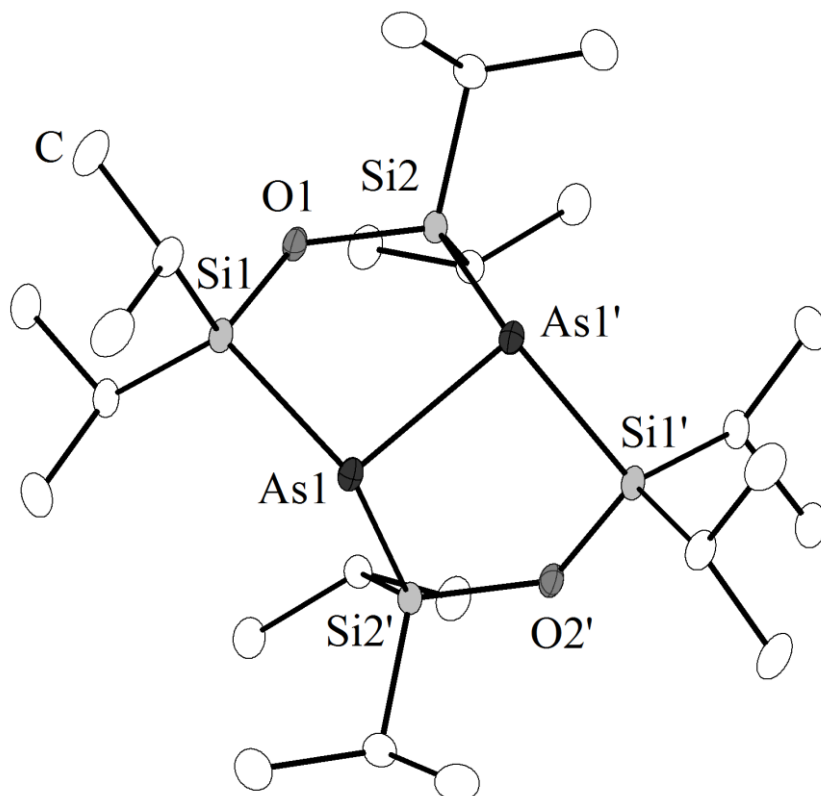


Abbildung 19: Molekülstruktur von **9** im Kristall.

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **9**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
As-As	246.64(7)	Si-As-Si	109.11(3)
As-Si	236.94(10)-238.64(9)	Si-As-As	90.97(3)-96.80(2)
Si-O	164.6(2)-166.0(2)	Si-O-Si	131.18(14)

In Verbindung **9** liegt eine zentrale As-As-Einfachbindung vor, welche zweifach durch je eine Disiloxanbrücke überkappt ist, was eine Beschreibung als siloxanstabilisierte As₂-Spezies rechtfertigt. Verbindung **9** kann auch als ein anorganisches Pendant des *cis*-Octahydropentalen umschrieben werden. Dabei liegt eine As-As-Einfachbindung mit einer Bindungslänge von 246.64 pm vor, was im Rahmen ähnlicher, in der Literatur beschriebener, Verbindungen liegt.¹⁶ Ebenfalls wenig auffällig sind die Si-As-Bindungslängen (vgl. z.B. mit [As₂{(SiMe₂)₂O}₃], Tabelle 9) sowie die geometriebedingte stark verzerrte pyramidale Umgebung an den Arsenatomen. Die Winkel an den As-Atomen sind sehr unterschiedlich, die Si-As-As-Winkel sind mit circa 93° nahezu rechtwinklig, die Si-As-Si-Winkel betragen hingegen 109.1°. Verglichen mit der käfigartigen Verbindung aus Kapitel 1.3.3 [As₂{(SiMe₂)₂O}₃], die formal aus **9** durch Substitution der As-As-Einfachbindung mit einer weiteren Siloxanbrücke hervorgeht, ist die Summe der Innenwinkel an den As-Atomen von **9** mit 296.9° jedoch sehr ähnlich (in [As₂{(SiMe₂)₂O}₃] 299.7°), trotz der sehr verschiedenen Winkel im Einzelnen.

Bedingt durch diese bevorzugte pyramidale Umgebung an den Arsenatomen kommt es in der butterflyartigen Struktur zu einer deutlichen Torsion entlang der Si1-As1-As1'-Si1'-Bindungen (bzw. Si2-As1'-As1-Si2') von circa 137.08° (81.7° respektive), siehe Abbildung 20. Dadurch sind die kantenverknüpften, fünfgliedrigen Cyclen entlang der O-O-Achse verdreht und die sterisch anspruchsvolleren *i*Pr-Substituenten an den Si-Atomen nehmen eine gestaffelte Anordnung entlang der Si-Si-Achsen ein. Ein Vergleich mit der phosphoranalogen Verbindung (Schema 18) zeigt zudem, dass es aufgrund der längeren E-E-Bindungen (für E = P: 227.6 pm, für E = As:

¹⁶ Beispielsweise wird in dem von BECKER et al. beschriebenen Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan As₂(SiMe₃)₄ eine As-As-Einfachbindung von 245.8 pm angegeben, weitere Beispiele sind ebenda zusammengetragen.^[159] Bei der phosphoranalogen Verbindung wird eine Elongation der P-P-Einfachbindung gegenüber typischen P-P-Bindungslängen diskutiert; die in **9** gefundene As-As-Bindungslänge weist hingegen keine derartige Elongation auf.

237.7 pm) und der E-Si Bindungen (für E = P 224.5 pm, für E = As 246.7 pm) von Phosphor nach Arsen zu einer geringfügigen Entspannung (Weitung) des Si-O-Si-Winkels kommt (von 128.8° bei E = P zu 131.2° bei E = As).

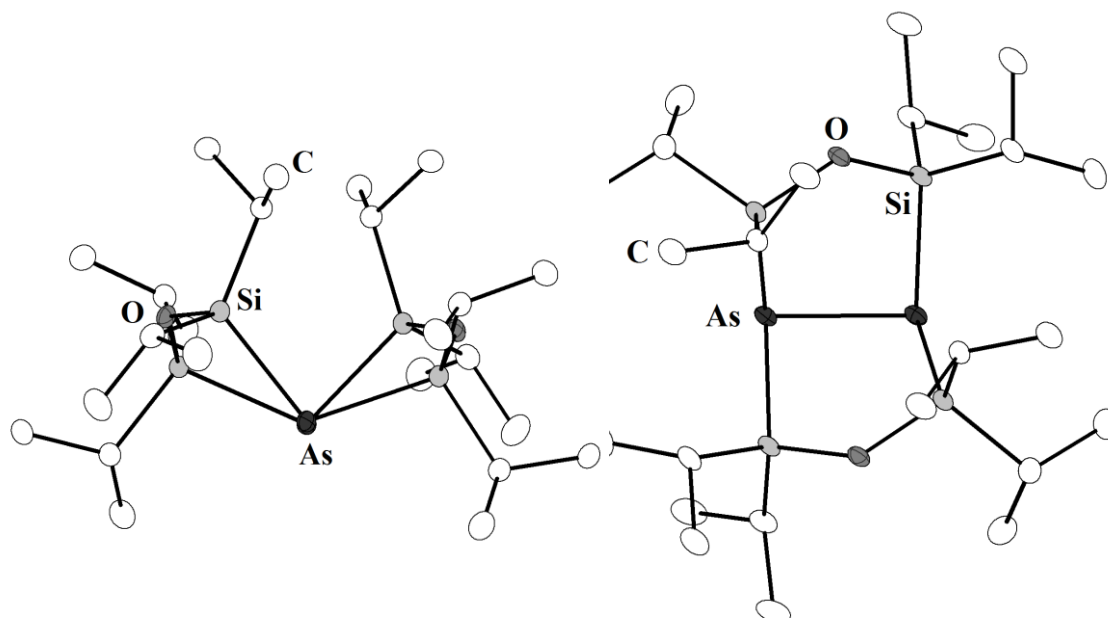


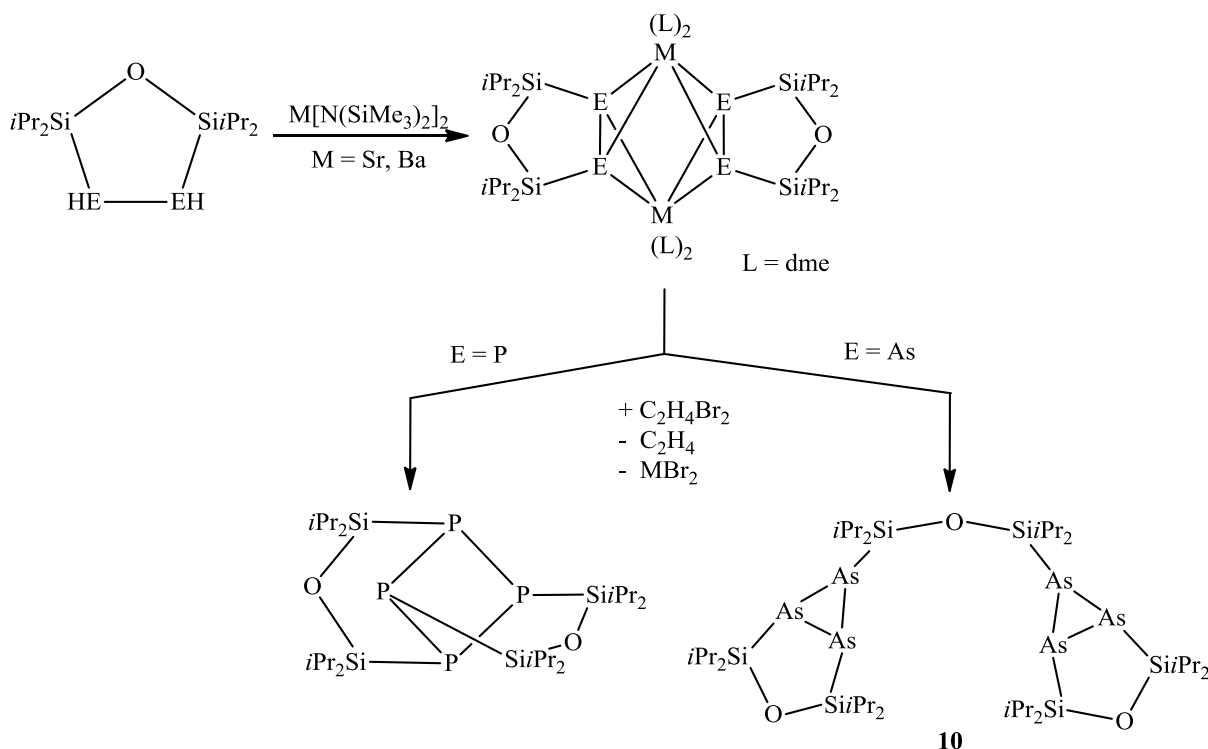
Abbildung 20: Darstellung der oben beschriebenen Torsion in **9** entlang verschiedener Blickrichtungen.

Bedingt durch die Fünfringgeometrie und der damit einhergehenden Ringspannung werden in **9** deutlich spitzere Si-O-Si-Winkel von 131.8° als bei den in den Kapiteln 1.3.3, 3.1 und 3.2 diskutierten Verbindungen vorgefunden, wobei in der Literatur einige Beispiele auch von deutlich kleineren Siloxanwinkeln zu finden sind.^[114,115] Der kleinste in der Datenbank der CAMBRIDGE CRYSTALLOGRAPHIC DATA CENTRE^[19] (bis zum Abschluss dieser Arbeit) hinterlegte Si-O-Si-Winkel (79.2°) einer Verbindung wird von ANDO et al. in einem triangulären Si-O-Si-Oxadisiliran-Cyclus beschrieben [2,6-Et₂-4-tBuC₆H₂]₂[SiOSi][2,6-Et₂C₆H₃]₂.^[116] Gemäß der, in der Einleitung diskutierten, negativen Hyperkonjugation als Bindungsbeschreibungen der Si-O-Einfachbindung in Siloxanen (Kapitel 1.2), welche im Grunde nach eher linearen Si-O-Si-Winkeln zur Stabilisierung verlangt, führten kleine, spitze Si-O-Si-Siloxanwinkel zu einem Wegfall oder Reduzierung der selbigen, wie es auch von ENGELHARDT et al. gedeutet wird.^[117] Tatsächlich finden sich bei den in dieser Arbeit, als auch in anderen Quellen der Literatur, beschriebenen Verbindungen entsprechende Hinweise im ²⁹Si-NMR und in den kristallographischen Analysen. Eine ausführliche Diskussion erfolgt in Kapitel 3.3.2.

3.3.2 Synthese von $[\text{As}_6\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_3]$ (**10**) und NMR-spektroskopische Untersuchungen

Wie in Kapitel 1.3.4 bereits diskutiert wurde, konnte die fünfgliedrige cyclische Phosphanylsiloxanverbindung $(\text{HPSiPr}_2)_2\text{O}$ mit $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) deprotoniert und so die entsprechende salzartige Verbindungen $[\{(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}\}\text{M}(\text{dme})_2]$ dargestellt werden. Diese deprotonierte Spezies reagiert mit dem Oxidationsmittel 1,2-Dibromethan nach bisher ungeklärtem Mechanismus zu der Spezies $\text{P}_4[\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2]$. Der Mechanismus ist dahingehend wohl komplexerer Natur, als dass in dem erhaltenen Produkt jeweils die Phosphoratome in 1,3- und in 2,4-Position durch dieselbe Disiloxanbrücke verknüpft sind (nicht etwa benachbarte Phosphoratome, wie in dem entsprechenden Edukt oder der oktaedrische Vorläuferkomplex $[\{(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}\}\text{M}(\text{dme})_2]$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) vermuten ließe, Schema 19).

Im Zuge der dieser Arbeit vorrangegangenen Diplomarbeit war es möglich, die Verbindung $[\{(\text{AsSiPr}_2)_2\text{O}\}\text{Sr}(\text{dme})_2]_2$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$) aus dem in Schema 14 beschriebenen Produktgemisch zu isolieren. Den oben und in der Einleitung beschriebenen Reaktionen der analogen Phosphorspezies $[\{(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}\}\text{M}(\text{dme})_2]$ zufolge wurde nun die Arsenspezies ebenfalls denselben oxidativen Reaktionsbedingungen unterworfen. Aus der Tatsache der Bildung verschiedener Produktgemische bei den Synthesen der Arsanylsiloxane $(\text{H}_2\text{AsSiPr}_2)_2\text{O}/(\text{HAsSiPr}_2)_2\text{O}$ (Schema 13) und der Phosphanylsiloxane $(\text{H}_2\text{PSiPr}_2)_2\text{O}/(\text{HPSiPr}_2)_2\text{O}$ kann auf eine gewisse Redoxlabilität, bzw. einen eminenten Unterschied in der Redoxchemie dieser Phosphanyl- und Arsanylsiloxanspezies geschlossen werden. Dieser Unterschied der Redoxchemie zwischen der Phosphor- und der Arsanylsiloxanspezies tritt an dieser Stelle nun am deutlichsten hervor, da die Umsetzung der metallierten Spezies $[\{(\text{AsSiPr}_2)_2\text{O}\}\text{Sr}(\text{dme})_2]$ mit dem Oxidationsmittel 1,2-Dibromethan unter Abspaltung des Metallbromids und Ethens zur Bildung einer gänzlich neuartigen Verbindung, mit einem zur zuvor beobachteten Spezies $\text{P}_4[\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2]$ durchweg divergierendem Strukturmotiv führt (Abbildung 21). In Verbindung **10** sind sechs As-Atome in zwei räumlich getrennten As_3 -Dreiecken enthalten. Diese As_3 -Cyclen sind untereinander durch eine verbrückende Disiloxaneinheit verbunden, und innerhalb jedes As_3 -Dreiecks verbindet eine Disiloxaneinheit zwei As-Atome und bildet einen fünfgliedrigen Cyclus. Verbindung **10** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.



Schema 19: Deprotonierung und anschließende Oxidationsreaktion von $(\text{HESiPr}_2)_2\text{O}$ für $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ führen zu zwei verschiedenen Verbindungen bzw. Strukturmotiven.

Die Struktur von **10** im Festkörper kann als ein aus zwei siloxanverbrückten bicyclischen Fragmenten aufgebauter Tetracyclus beschrieben werden, wobei jedes dieser Fragmente aus einem fünfgliedrigen $\text{As}_2\text{Si}_2\text{O}$ -Cyclus, der entlang der As - As -Bindung mit einem As_3 -Dreiring kantenverknüpft ist, aufgebaut ist. As_3 -Dreiringe sind in der Literatur zwar häufig beschrieben,¹⁷ jedoch gibt es kaum Beispiele solcher homoatomarer, silylsubstituierter As -Dreiringe, die nicht Teil eines größeren Clusters oder Komplexes, d.h. wie in diesem Fall kovalent abgesättigt sind.^[118] Bisher wurde in der Literatur nur eine Verbindung $(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{As}_3\{\text{As}(\text{SiMes}_2)_2\}$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-trimethylphenyl}$) von WEST et al. kristallographisch beschrieben, in der ein As_3 -Dreiring vergleichbar vorliegt, der aber sterisch bedeutend stärker abgeschirmt ist als in **10**.^[118,119]

¹⁷ Bekanntestes Beispiel eines Clusters ist das ZINTL-Anion As_7^{3-} mit einer As_3 -Dreiecksgrundfläche; daneben wurde auch u. a. von WEST die Verbindung $(\text{Mes}_2\text{Si})_2\text{As}_3\{\text{As}(\text{SiMes}_2)_2\}$ oder von CHEN et al. der Komplex $[\text{Cr}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_2(\eta^2\text{-As}_3)]$ mit einem isolierten As_3 -Dreiring als Liganden beschrieben.^[118,160] Die wohl bekannteste Verbindung mit einem zentralen, kohlenstoffsubstituierten As -Dreiring ist die trimere Form des 3,3',3''-Triamino-4,4',4''-trihydroxyarsenobenzols (Arsphenamin, „Salvarsan“), das 1909 in den Laboren Paul Ehrlichs entwickelt wurde und ein Meilenstein der modernen Arzneimittelforschung darstellte.^[161]

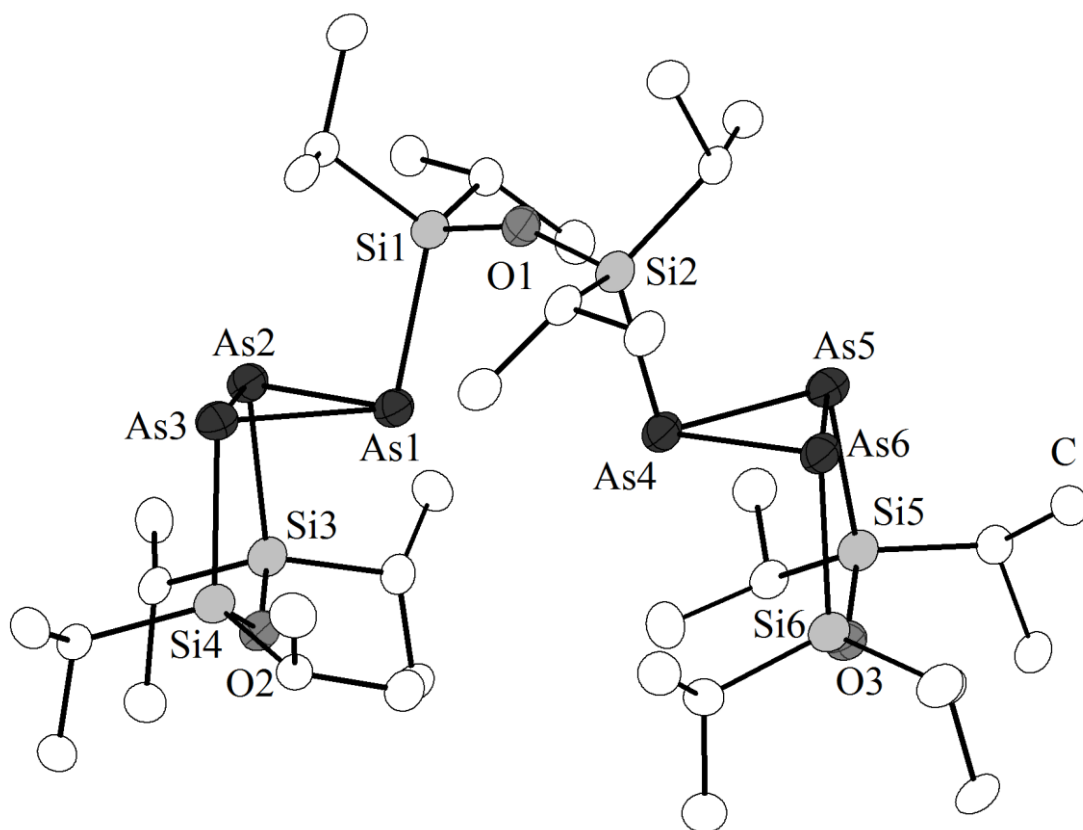


Abbildung 21: Molekülstruktur von **10** im Kristall.

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **10**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
As-As	243.38(7)-245.83(7)	As-As-As	59.44(2)-60.43(2)
As-Si	238.58(13)-239.47(13)	As2-As1-Si1	101.01(3)
Si1/2-O1	163.4(3)-163.9(3)	As4-As6-Si6	89.24(4)
Si3/5-O2/3	164.6(3)- 165.1(3)	Si1-O1-Si2	155.90(2)
As1⋯As4	376.73(9)	Si3/5-O2/3-Si4/6	129.10(2)-131.04(19)

In **10** liegen zwei nahezu gleichseitige As₃-Dreiringe vor, mit As-As-Bindungslängen von durchschnittlich 244.65 pm und As-As-As Innenwinkel von circa 60°. Die As-As- sowie die As-Si- und die Si-O-Bindungslängen bewegen sich im Bereich ähnlicher Verbindungen, die in dieser Arbeit oder in der Literatur beschrieben werden (vergleiche Kapitel 3.2.4). Bedingt durch die tetracyclische Gestalt weicht die Umgebung an den As Atomen deutlich von der einer typischen pyramidalen Umgebung ab. So schließt der

fünfgliedrige $\text{As}_2\text{Si}_2\text{O}$ -Cyclus mit dem As_3 -Ring einen (z.B. $\text{As}_3\text{-As}_1\text{-Si}_1$) Winkel von nahezu 96° ein. Der entsprechende As-As-Si -Winkel zu dem verbrückenden Siloxan (z.B. $\text{As}_3\text{-As}_1\text{-Si}_1$) ist mit 101° deutlich größer. Beide As_3 -Dreiringe liegen in nahezu einer Ebene, jedoch zeigen sie mit ihren Spitzen (As_1 , As_4) nicht direkt aufeinander, sondern sind durch Torsion (entlang $\text{As}_1\text{-Si}_1\text{-Si}_2\text{-As}_4$) von circa 30° zueinander versetzt.

Die Si-O-Si -Winkel der verbrückenden Siloxaneinheiten sind im Falle der sich in die fünfgliedrigen Cyclen befindlichen Siloxanbrücken mit circa 130° deutlich spitzer als der Si-O-Si -Winkel des offenkettigen Siloxans (156°). Entsprechend existieren im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum zwei verschiedene Signale, die den Siloxanbrücken anhand der Intensitäten eindeutig zugeordnet werden können. Dort wird für die offenkettige Siloxanbrücke eine ^{29}Si -Verschiebung von 16.4 ppm, und für die stärker gewinkelten Siloxaneinheiten eine ^{29}Si -Verschiebung von 38.0 ppm vorgefunden (Abbildung 22).

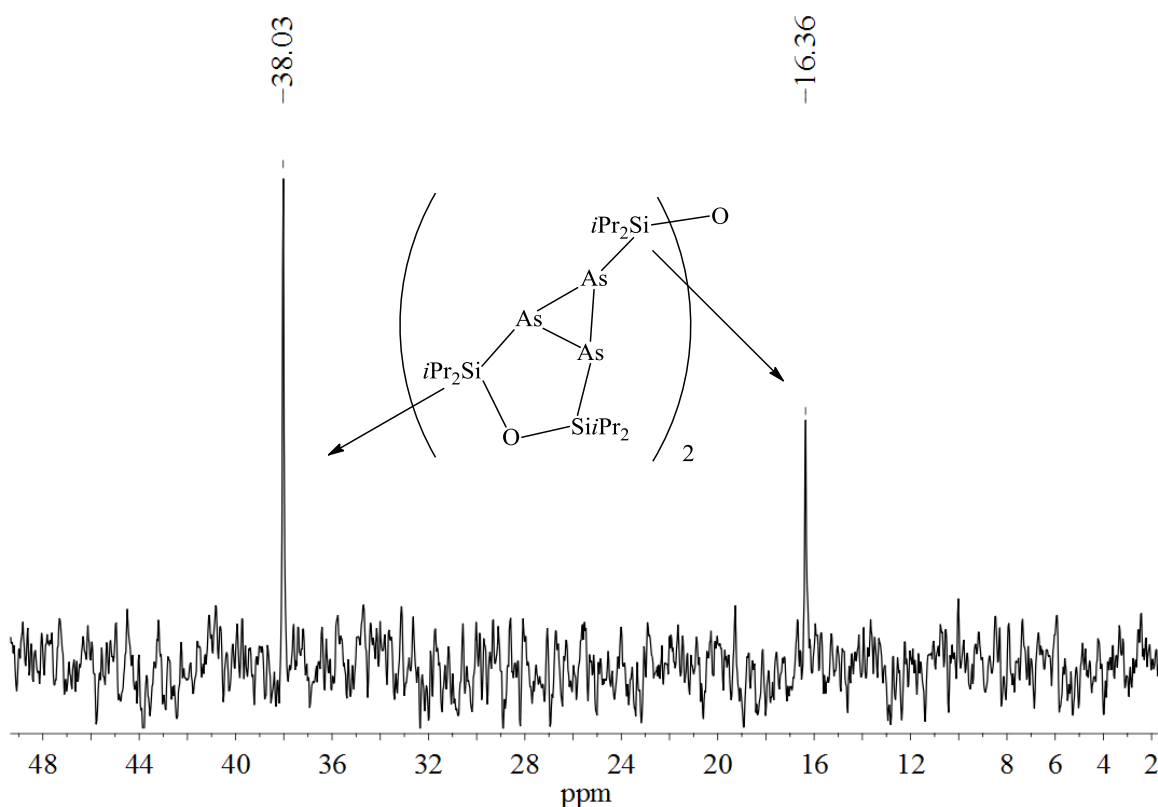


Abbildung 22: $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR von Verbindung **10**: Zu sehen sind die chemischen Verschiebungen der Si -Atome des offenkettigen Siloxans ($\text{Si}_{1/2}$) bei 16.4 ppm und der cyclischen Siloxane (Si_{3-6}) bei 38.0 ppm.

Wie bereits in der Diskussion von Verbindung **9** angedeutet wurde, kann, dem Bild der negativen Hyperkonjugation entsprechend, ein Zusammenhang zwischen den Si-O-Si-Winkeln und der Verschiebung der entsprechenden Signale im ^{29}Si -NMR hergestellt werden. Experimentell kann bei den hier diskutierten, sowie unter anderem auch bei den zuvor in der Diplomarbeit erhaltenen Verbindungen gezeigt werden, dass je kleiner der Si-O-Si-Winkel ausfällt, desto mehr wird ein tieffeldverschobenes Signal im ^{29}Si -NMR beobachtet; die Verschiebungen der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum einiger arsen- bzw. phosphorsubstituierte Siloxane sowie deren Si-O-Si-Winkel sind in Tabelle 15 zusammengefasst. Im Bilde der negativen Hyperkonjugation kann diese Beobachtung sehr gut mit der Bedingung eines linearen Si-O-Si-Winkels zur besseren Orbitalüberlappung (Stabilisierung) in Einklang gebracht werden. Eine starke Winkelung (also eine Verkleinerung des Si-O-Si-Winkels) hat eine Reduzierung der Orbitalüberlappung zur Folge und entsprechend eine Verringerung des Elektronenübertrags der freien Elektronenpaare am Sauerstoff zum Siliciumatom. Dies hat eine elektronische Abschirmung des Siliciums durch die Differenz der Elektronegativitäten zwischen Si und O zur Konsequenz, was im ^{29}Si -NMR in Form einer Tieffeldverschiebung zu konstatieren ist. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit Arbeiten von BECKMANN et al., die sowohl experimentell als auch durch quantenchemische Rechnungen einen Zusammenhang zwischen Si-O-Si-Winkel und der LEWIS-Basizität des Siloxansauerstoffatoms postulieren. ^[18] Bei sehr kleinen Si-O-Si-Winkeln wird die LEWIS-Basizität, und damit letztlich die Elektronendichte des Siloxansauerstoffatoms, derart erhöht, dass auch Wasserstoffbrücken zu beobachten sind. Diese Erhöhung der Elektronendichte am Sauerstoffatom bei kleinen Si-O-Si-Winkeln impliziert entsprechend eine Verringerung der selbigen an den Siliciumatomen, was in den $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werten Ausdruck findet.

Tabelle 15: Überblick der Siloxanwinkel, Si-O-Bindungslängen¹⁸ und der zugehörigen $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte.^[60,61]

	Si-O-Si [°]	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]	Si-O [pm]
[HP(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O] ₂	165.95	17.5	163.40
[P(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O] ₂	128.8	29.9	165.14
[P ₂ {(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O} ₂ {Si <i>i</i> Pr ₂ }] (12)	150.01	12.4	163.43
[P ₂ {(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O} ₂ {Si ₂ Me ₄ }] (13)	164.24	13.1	163.56
[P ₂ {(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O} ₂ {PtBu}] (14)	145.96	12.1	163.97
[P ₂ {(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O} ₂ {PNEt ₂ }] (15)	145.42	14.2	163.48
[As ₂ {(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O} ₂] (9)	131.30	32.3	165.20
[As ₆ {(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O} ₃] (10)	155.90	16.3	163.65
[As ₆ {(Si <i>i</i> Pr ₂) ₂ O} ₃] (10)	130.02	38.0	164.65

Eine graphische Auftragung des Si-O-Si-Winkels gegenüber den zugehörigen $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werten der in Tabelle 15 gelisteten Verbindungen ist in Abbildung 23 dargestellt. Weil die NMR-Verschiebung eines Kerns jedoch von vielen Parametern abhängig ist, und zudem durch die geringe Anzahl vergleichbarer Verbindungen, da in der Literatur nur wenige Beispiele ausreichend dokumentierter, vergleichbarer Verbindungen gefunden werden, kann hier lediglich ein grober experimenteller Trend des Zusammenhangs des Si-O-Si-Winkels und zugehöriger $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werten skizziert werden. Indessen ist ein Trend erkennbar und dieser steht im Einklang mit anderen Arbeiten und den gängigen Bindungsmodellen der Si-O-Bindung. In einer Arbeit WATANABES et al.^[120] über Heterosilanverbindungen werden für die cyclischen Siloxanverbindungen [(SiR₂)_n(R₂Si)₂O] für n = 1 und 2 (R = *i*Pr, CH₂*t*Bu) ähnliche Beobachtungen berichten. Für das Siliciumatom in der Siloxankette wird im ²⁹Si-NMR im Falle des viergliedrigen Cyclus (n = 1, Si-O-Si: 111.1°) eine Verschiebung von $\delta(^{29}\text{Si}) = 31.4$ ppm und im fünfgliedrigen Siloxancyclus (n = 2, Si-O-Si: 133.6°) $\delta(^{29}\text{Si}) = 15.7$ ppm vorgefunden. Diese Beobachtungen beschreiben ebenfalls den hier gezeichneten Trend, wobei zudem eine Elongation der Si-O-Bindungslänge von n = 1 nach n = 2 zu konstatieren ist, wie es gleichsam in dieser Arbeit diskutiert wird (vide infra).

¹⁸ Die angegebenen Werte, ausgenommen der $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte, sind gemittelt worden.

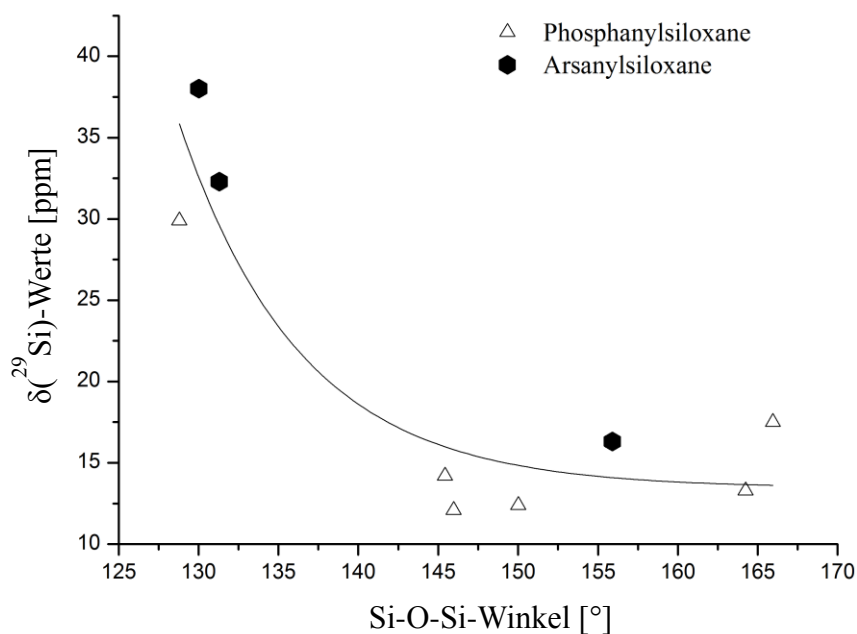


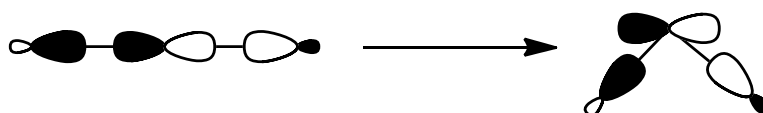
Abbildung 23: Auftragung der Si-O-Si-Winkel gegen die experimentell gefundenen, zugehörigen $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte der Verbindungen aus Tabelle 15.

Frühe Arbeiten LANES et al. bezeichnen einen Zusammenhang zwischen der Ringspannung cyclischer Siliciumverbindungen und deren Verschiebung im ^{29}Si -NMR. Darin wird u.a. die ^{29}Si -NMR Verschiebung der Cyclosiloxane D_3 - D_6 zusammengetragen und eine deutliche Hochfeldverschiebung bei Verringerung der Ringspannung konstatiert (Tabelle 16).^[121] Tatsächlich wird der bemerkenswerte Unterschied der $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werte von D_3 zu den analogen Cyclosiloxanen (D_4 , D_5 , D_6) in einer Arbeit ENGELHARDTS et al. ebenfalls als Resultat einer verringerten negativen Hyperkonjugation gewertet.^[117] Diese beobachtete Entschirmung des Si-Kerns wird auch bei den hier erhaltenen Verbindungen vorgefunden und wie oben beschrieben ähnlich interpretiert.

Tabelle 16: ^{29}Si -NMR-Verschiebungen einiger Cyclosiloxane.^[121]

Verbindung	$\delta(^{29}\text{Si})$ [ppm]
$(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ (D_3)	- 9.2
$(\text{Me}_2\text{SiO})_4$ (D_4)	- 20.0
$(\text{Me}_2\text{SiO})_5$ (D_5)	- 22.8
$(\text{Me}_2\text{SiO})_6$ (D_6)	- 23.8

Freilich müsste eine solche Verringerung der negativen Hyperkonjugation in Abhängigkeit des Si-O-Si-Winkels gleichsam einen Effekt auf die Si-O-Bindungslänge bewirken, welche gerade durch diese relativ kurz ausfallen (in der Literatur wird oft von einem partiellen Doppelbindungscharakter gesprochen). Diesbezüglich finden sich sehr aufschlussreiche Arbeiten JORGENSENS et al. über die Natur der Si-O-Bindung.^[29] Dort wird sowohl experimentell als auch durch *ab initio* Methoden die Beziehung zwischen Si-O-Si-Winkel und Si-O-Bindungslänge zusammengetragen.^[29] Der inverse Zusammenhang zwischen Si-O-Si-Winkel und der Si-O-Bindungslänge wird darin sehr anschaulich durch eine bessere Orbitalüberlappung bei größeren Si-O-Si-Winkeln und der damit einhergehenden stärkeren Si-O-Bindung erklärt (Schema 20), jedoch wird an dieser Stelle kein möglicher Zusammenhang mit den entsprechenden $\delta(^{29}\text{Si})$ -Werten hergestellt, wie er in dieser Arbeit nun diskutiert wird.



Schema 20: Schematische Orbitaldarstellung des Zusammenhangs der Orbitalüberlappung und Winkel nach JORGENSEN.^[29]

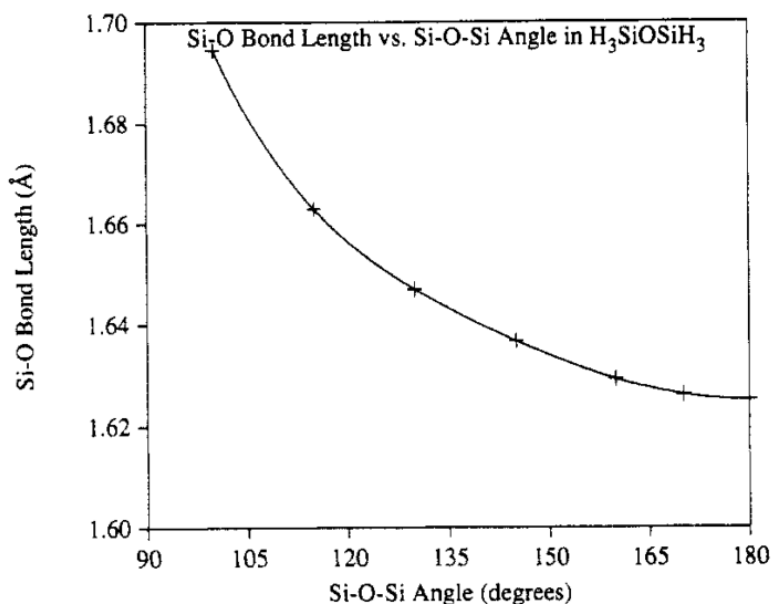


Abbildung 24: Auftragung des Si-O-Si-Winkels gegen die Si-O-Bindungslänge in der Modellverbindung $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ nach Berechnungen JORGENSENS et al.^[29]

Tatsächlich lässt sich eine geringe Elongation der Si-O-Bindungslänge bei kleiner werdenden Si-O-Si-Winkel auch in den hier und zuvor in der Diplomarbeit erhaltenen Verbindungen durch die kristallographische Analyse nachweisen. So wird beispielsweise in **10** bei der offenkettigen Siloxanbrücke (Si1-O1-Si2 Winkel von 156° , ^{29}Si -Verschiebung 16.4 ppm) eine Si1-O1-Bindungslänge von circa 163.4 ppm und bei den fünfgliedrigen Cyclen von **10** (Si3/5-O2/3-Si4/6-Winkel von 130° , ^{29}Si -Verschiebung 38.1 ppm) eine Si-O-Bindungslänge von circa 165.0 ppm vorgefunden. Der inverse Trend zwischen Si-O-Si-Bindungswinkel und der Si-O-Bindungslänge ist bei beinahe allen Verbindungen in Tabelle 15 zu finden und in Abbildung 25 illustriert. Der gefundene Kurvenverlauf ähnelt sehr stark dem von JORGENSEN et al. anhand der Modellverbindung $\text{H}_3\text{SiOSiH}_3$ berechneten Trends (Abbildung 24). Auch dort wird wie hier die Möglichkeit einer reduzierten Hyperkonjugation als Ursache der Bindungselongation diskutiert.

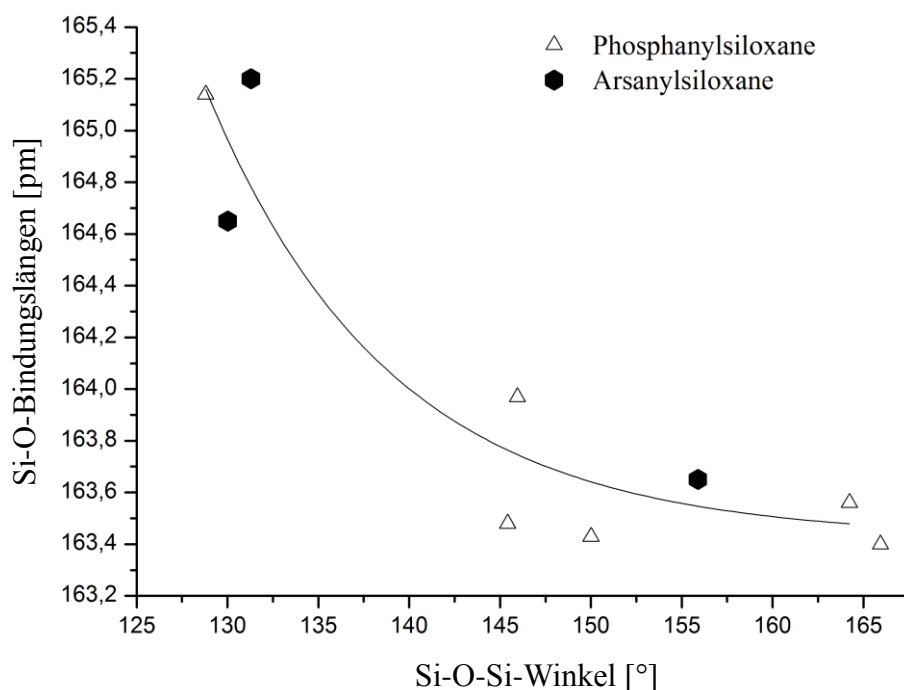
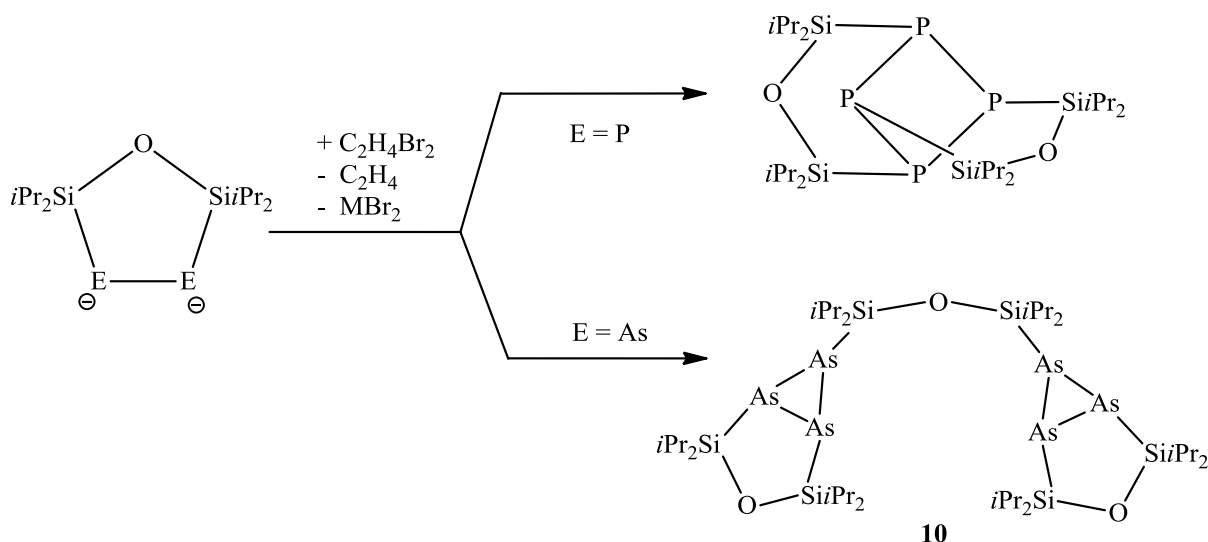


Abbildung 25: Auftragung der Si-O-Bindungslänge gegen den Si-O-Si-Winkel der aus Tabelle 15 entnommenen Verbindungen.

3.3.3 Vergleich der Umsetzungen von $[(\text{ESiPr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$

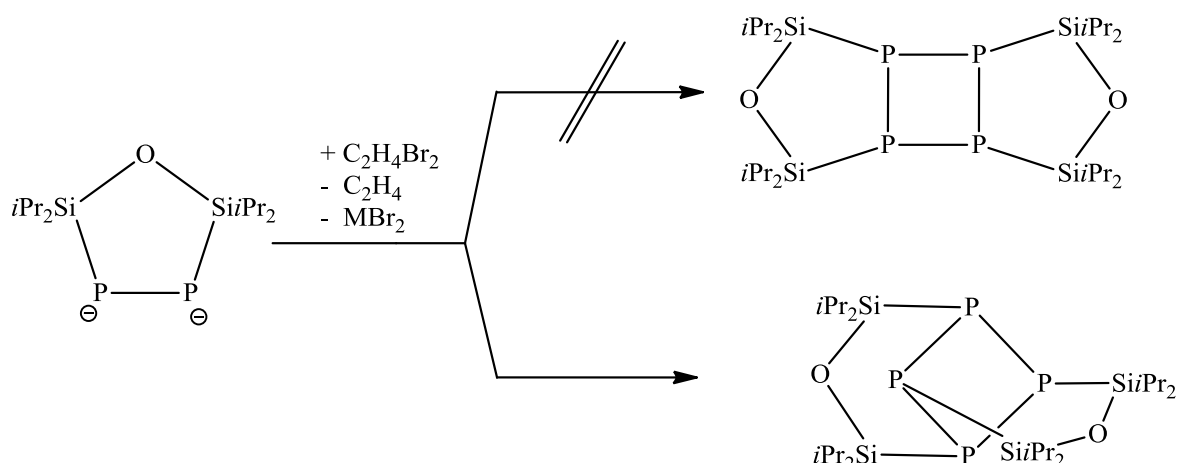
Die Oxidationsreaktionen der deprotonierten Spezies $[(\text{ESiPr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ führen im Falle von $\text{E} = \text{P}$ und As zu zwei sehr verschiedenen Strukturmotiven. Dabei kann (unter Vernachlässigung der Elektronenbilanz) das Produkt für $\text{E} = \text{P}$ formal als ein Dimer bzw. für $\text{E} = \text{As}$ als Trimer (**10**) der Vorläuferverbindung $[(\text{ESiPr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ umschrieben werden (Schema 21). Dieses eminent verschiedene Reaktionsverhalten gab Anlass, diese Reaktionen genauer zu untersuchen.

Die im Folgenden dargestellten quantenchemischen Berechnungen sowie deren Ergebnisse und Diskussion entstanden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe FRENKING, *accurate loqui* Dipl. Chemiker PAUL JERABEK an der Philipps-Universität Marburg.



Schema 21: Oxidationsprodukte der Umsetzungen von $[(\text{ESiPr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

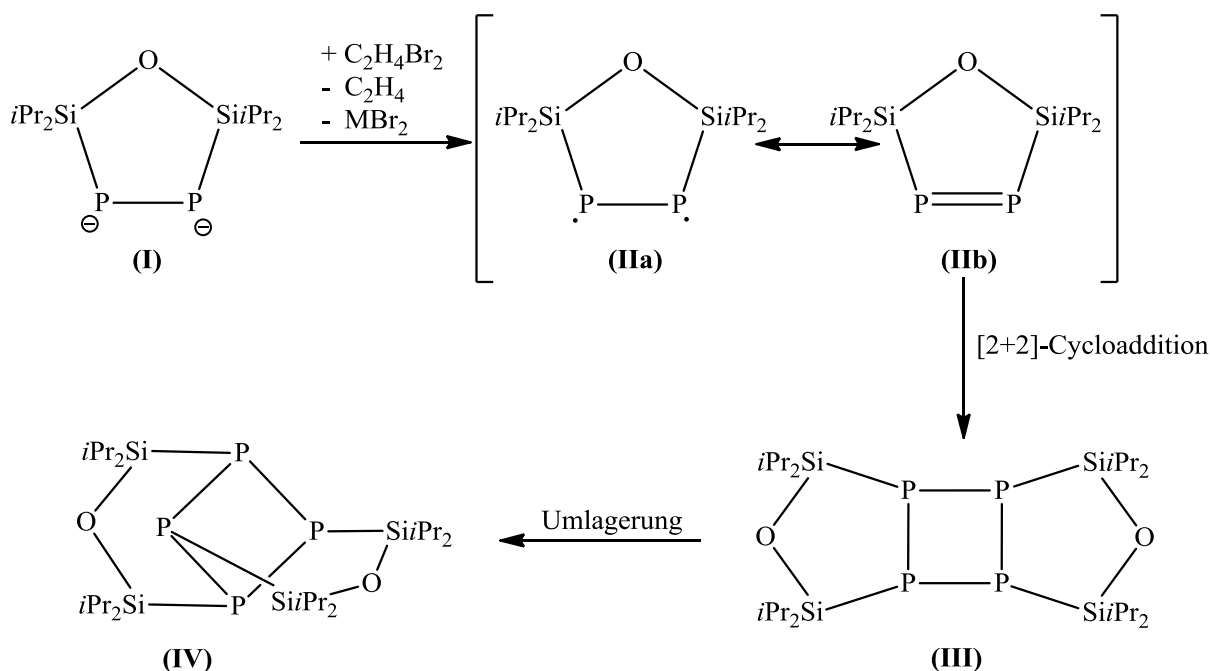
Experimentell wurde die oben beschriebene Reaktion für $\text{E} = \text{P}$ genauer untersucht. Von VON HÄNISCH et al. wurde bereits das Fehlen des zu erwartenden, leiterartigen Produktes (Schema 22, rechts oben) festgehalten.^[62] Das eher überraschende Strukturmotiv von $\text{P}_4\{[\text{SiPr}_2]_2\text{O}\}_2$ mit Siloxanbrücken entlang des zentralen P_4 -Ringes in 1,3- und 2,4-Position, also entgegengesetzt zu den Verbrückungsmustern des Eduktes, erschwert es, einen direkten, mechanistisch kohärenten Reaktionsverlauf erkennen zu können.^[62]



Schema 22: Mögliche Strukturmutive der Umsetzungen von $[(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, tatsächlich wurde aber nur das unten rechts gezeigte Produkt bisher isoliert.^[33]

Die oben genannten Umstände erzwangen, einen zunächst postulierten Reaktionsverlauf zu diskutieren (Schema 23). Dabei wurde, unter Berücksichtigung der Stoßtheorie, zunächst angenommen, dass der fünfgliedrige Cyclus $[(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}]^{2-}$ (**I**) mit einem Molekül des Oxidationsmittels zu einer diradikalischen Spezies $[(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}]$ (**IIa**) reagiere. Diese reaktive Spezies lässt sich mit einer gewissen Berechtigung auch als eine $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindungspezies (**IIb**) formulieren.¹⁹ Eine solche Spezies kann folglich in einer [2+2]-Cycloaddition zu der leiterartigen Vorläuferspezies $\text{P}_4[\{\text{SiPr}_2\}_2\text{O}]_2$ (**III**, siehe auch Schema 22) reagieren, die schließlich zu dem Endprodukt $\text{P}_4[\{\text{SiPr}_2\}_2\text{O}]_2$ (**IV**) umlagert.

¹⁹ Die Spezies (**IIa**) ist in Schema 23 als phosphorzentrierte diradikalische Spezies dargestellt, d.h. für eine solche Spezies würde man aufgrund der räumlichen Nähe der Radikalzentren in dieser Schreibweise einen Triplettzustand der radikalischen Elektronen erwarten. In der Singulettform wäre entsprechend die Schreibweise der $\text{P}=\text{P}$ -Doppelbindung gerechtfertigt (**IIb**). Zwischen diesen Formen kann ein Singulett-Triplett-Gap von $\Delta G^{213} = 24.4$ kcal/mol zu Gunsten der Singulett-Form (**IIb**) berechnet werden. Diese Rechnungen wurden mit Gaussian09^[158] auf dem BP86/def2-TZVPP-Niveau^[149–151] durchgeführt und berücksichtigen thermodynamische Korrekturen (213 K, 1 atm).



Schema 23: Postulierter Reaktionsverlauf zur Bildung von $\text{P}_4[\{\text{Si}(\text{iPr})_2\}_2\text{O}]_2$ (**IV**).

Erste experimentelle Hinweise des oben skizzierten Reaktionsverlaufs gelangen mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Wird die Reaktionsmischung zur Synthese von **IV** bei -78°C belassen und nicht aufgewärmt, wie in der Literatur beschrieben, so werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR -NMR-Spektrum zunächst keine Hinweise auf die Bildung von Verbindung **IV** vorgefunden, welche ein charakteristisches Signal bei -116.7 (s) ppm zeigen sollte. Stattdessen findet sich dort als einzige P-Spezies ein Signal bei -142.3 ppm. Ein zeitabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Experiment (Abbildung 26) demonstriert zudem, dass dieses Signal bei Raumtemperatur fortschreitend und binnen weniger Stunden vollständig verschwindet, und die bekannten Spezies **IV** im selben Maße im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR -Spektrum zu erkennen ist. Diese NMR-spektroskopischen Untersuchung kann als Indiz der zunächst entstehenden Vorläuferspezies **III** (bei -142.3 ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) gewertet werden. Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit und der Neigung von **III**, zu **IV** umzulagern, gelang es jedoch nicht, **III** als Reinstoff zu isolieren.

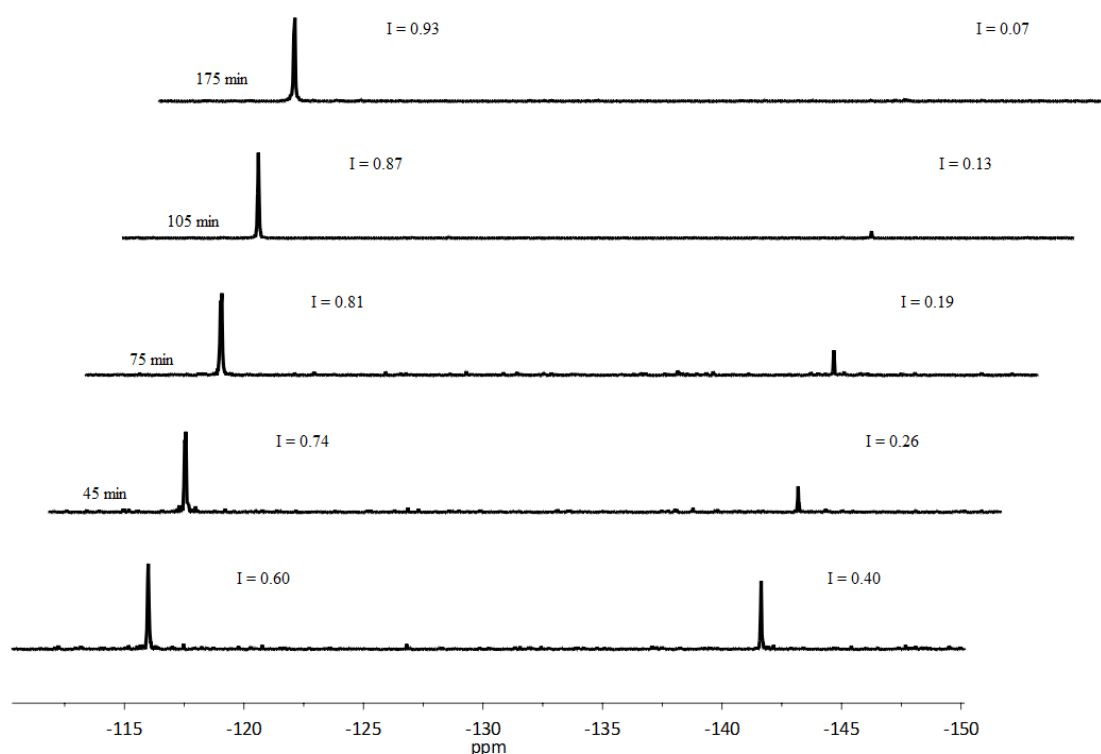


Abbildung 26: Ein zeitabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Experiment zeigt die vermeintliche Umlagerung der Verbindung **III** zu **IV** bei 25°C.

Der in Abbildung 26 illustrierte zeitliche Verlauf des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMRs zeigt den vermeintlich spektroskopisch beobachteten Verlauf der Umlagerung des Intermediats (**III**) zu dem Endprodukt (**IV**). Da es sich bei dieser Reaktion um eine intramolekulare Umwandlung ohne weiteren Reaktionspartner handelt, ist eine Reaktionskinetik erster Ordnung anzunehmen. Allgemein gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit v derartiger Prozesse der in untenstehender Gleichung (1) beschriebene Zusammenhang, mit t = Zeit [min], $[(\text{III})]$ = Konzentration der Spezies (**III**) [mol/L] und k die Geschwindigkeitskonstante.

$$v = \frac{d[(\text{III})]}{dt} = -k \cdot [(\text{III})] \quad (1)$$

Nach Integration und Umformen des obigen Terms mit $[(\text{III}_t)]$ = Konzentration von Spezies (III) zum Zeitpunkt t und $[(\text{III}_0)]$ = Ausgangskonzentration von Spezies (III) ergibt sich dann Gleichung (2):

$$\ln \frac{[(\text{III}_t)]}{[(\text{III}_0)]} = -k \cdot t \quad (2)$$

Durch graphische Auftragung des Terms $\ln \frac{[(\text{III}_t)]}{[(\text{III}_0)]}$ gegen die Zeit t der aus dem NMR-spektroskopischen Zeitexperiment (Abbildung 26) gewonnenen Daten, kann unter gewissen Voraussetzungen die Geschwindigkeitskonstante bestimmt werden.²⁰ Die hierzu verwendeten Messwerte für $[(\text{III}_0)]$, $[(\text{III}_t)]$ und t sind in Tabelle 17 sowie Abbildung 26 zusammengetragen.

Tabelle 17: Gewonnene Daten aus dem zeitabhängiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Zeitexperiment (Abbildung 26).

t [min]	$[(\text{III}_t)]$	$\ln \frac{[(\text{III}_t)]}{[(\text{III}_0)]}$	$\ln \frac{[(\text{III}_t)]}{[(\text{III}_0)]}$
45	0.26	0.65	-0.43
75	0.19	0.48	-0.74
105	0.13	0.33	-1.12
175	0.07	0.18	-1.71

²⁰ Die Absolutwerte der Konzentrationen für $[(\text{III}_0)]$, $[(\text{III}_t)]$ sind aus dem durchgeführten $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Zeitexperiment nicht verfügbar. Daher wurde für die fraglichen Werte der Konzentrationen die relative Integration aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren, unter der Prämisse stets eine Integralsumme von 1 zu erhalten, sowie für $[(\text{III}_0)] = 0.4$ verwendet. Die Werte in Tabelle 17 sind entsprechend ohne Einheiten versehen.

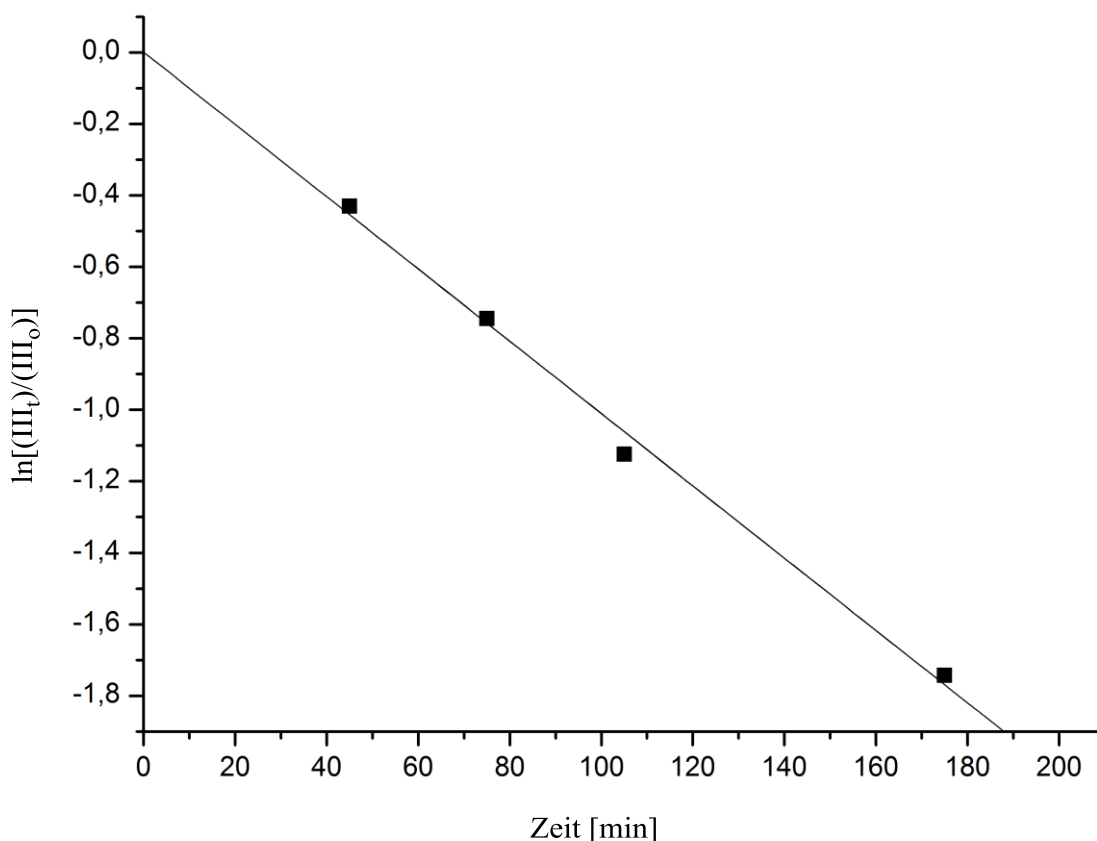
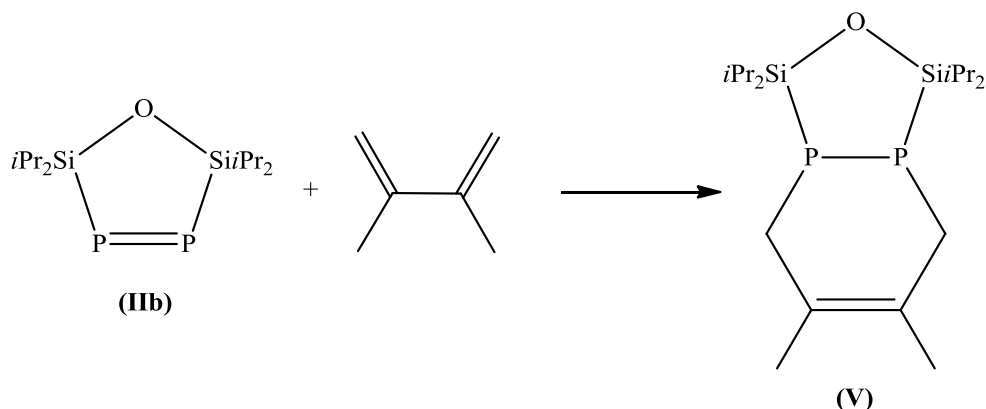


Abbildung 27: Graphische Auftragung des Terms $\ln \frac{[III_t]}{[III_0]}$ gegen die Zeit t . Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden lässt sich die Geschwindigkeitskonstante k berechnen.

Aus eben jener, in Abbildung 27 gezeigten graphischen Illustration, kann aus der Steigung der Ausgleichsgeraden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zu $1,66 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ermittelt werden. Unter Verwendung von Gleichung (2) ergibt sich durch Einsetzen von $[III_{t/2}] = 1/2 \cdot [III_0]$ für die Halbwertszeit $t_{1/2}$ der Spezies **(III)** circa 69 min. Aufgrund der geringen Datenmenge, die dieser Halbwertszeitberechnung zugrunde liegt, ist der erhaltene Wert mit hoher Wahrscheinlichkeit deutlich fehlerbehaftet. Jedoch zeigt die Größenordnung der Halbwertszeit eine deutliche Korrelation mit den experimentellen Beobachtungen (Abbildung 26) und findet auch Bestätigung in den nachfolgenden quantenchemischen Berechnungen, die ihrerseits eine relativ große Aktivierungsenergie dieser Umlagerungsreaktion bestätigt.

Ein weiteres Indiz zum Nachweis des in Schema 23 gezeigten Reaktionsverlaufes konnte durch eine Nachweisreaktion der postulierten reaktiven Spezies **IIa** bzw. **IIb** erhalten werden. In der Literatur sind einige Nachweisreaktion vergleichbarer, intermediär gebildeter P=P-Doppelbindungsspezies beschrieben.^[122] Beispielsweise wird von

CUMMINS et al. die Bildung einer zu N₂ isoelektronischen P₂-Spezies mit einer P≡P-Dreifachbindung geschildert und deren Nachweis in einer zweifachen Diels-Alder-Reaktion mit 1,3-Cyclohexadien.^[123] Nach deren Vorbild wurden auch hier Versuche unternommen, die postulierte transiente Spezies **IIb** in einer analogen Reaktionsführung nachzuweisen (Schema 24).



Schema 24: Nachweisreaktion von **IIb** in einer Diels-Alder-Reaktion mit 2,3-Dimethylbutadien.

Tatsächlich gelang es, das vermeintliche Diels-Alder-Produkt (**V**) dieser Reaktion NMR-spektroskopisch nachzuweisen. So konnte durch Zugabe des Diens 2,3-Dimethylbutadien in großen Überschuss die Bildung des typischen Oxidationsproduktes P₄[{Si*i*Pr₂}₂O]₂ (**IV**) zwar weiterhin konstatiert werden, allerdings zeigte sich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ein weiteres Signal bei -134 ppm (Abbildung 28). Eine mittels DFT durchgeführte Berechnung der chemischen Verschiebung des Signals von (**V**) im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt eine erstaunlich gute Übereinstimmung (berechneter δ(³¹P)-Wert -139.2 ppm) mit der erhaltenen ³¹P-Verschiebung, die wohl (**V**) zuzuordnen ist.²¹ Es gelang jedoch nicht (**V**) als Reinstoff zu isolieren oder durch andere analytische Methoden genauere Erkenntnisse diesbezüglich zu gewinnen. Im protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum ist die Aufspaltung des Signals bei -133.9 ppm zu einem Multiplett zu erkennen. Das Signal besitzt den Habitus eines Heptetts, jedoch mit unterschiedlichen Signalabständen. Diese Feinaufspaltung kann auf verschiedene ²J_{PH} sowie ³J_{PH}

²¹ Diese Rechnungen wurden mit Gaussian09^[158] durchgeführt. Die NMR-Verschiebungen wurden mit der GIAO-Methode auf dem BH-LYP/def2-TZVPP//BP86/def2-TZVPP-Niveau mit Phosphorsäure als Referenz berechnet.^[149–151]

Aufspaltungen zurückgeführt werden, die jedoch aufgrund der Auflösung des Spektrums nicht eindeutig zu interpretieren sind.

Eine ähnliche Nachweisreaktion einer P-P-Doppelbindung gelang der Gruppe um HASSLER bei der Reaktion des 2,3-Dimethylbutadiens mit Bis(hypersilyl)diphosphen (Hyp)P=P(Hyp) (mit Hyp = Hypersilylrest $-\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$).^[122] Die bei dieser [2+4]-Cycloaddition gebildete, zu (**V**) sehr stark ähnelnde Spezies (vgl. die in Schema 24 gezeigte Reaktion) besitzt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei -137.6 ppm und zeigt daher eine erstaunliche Ähnlichkeit zu den hier gemachten Beobachtungen.

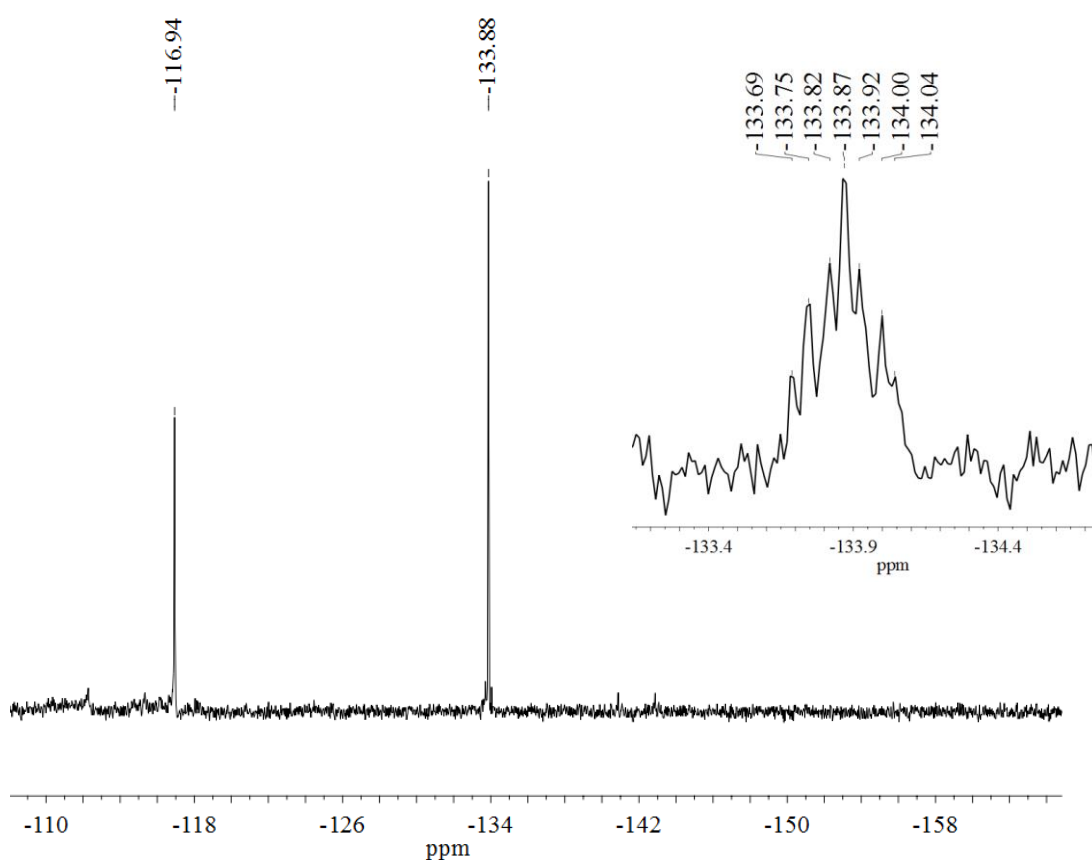


Abbildung 28: Erhaltenes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Nachweis-Diels-Alder-Reaktion der reaktiven Spezies **IIb**, rechts vergrößert die Aufspaltung des Signal bei -133.9 ppm im protonengekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum.

Die oben geschilderten experimentellen Befunde können als Indizien des in Schema 23 postulierten Reaktionsverlaufs zur Bildung von $\text{P}_4[\{\text{Si}(\text{Pr}_2)_2\text{O}\}]_2$ (**IV**) gewertet werden. Eine qualitative Aufwertung erfahren die oben beschriebenen Experimente durch weitere vorläufige quantenchemische Berechnungen und Untersuchungen anhand der

(hypothetischen) methylsubstituierten, analogen Spezies zu **I-IV** (Schema 25).²² Es gelang, ausgehend von der reaktiven Spezies (**Ib**), den Reaktionsverlauf samt Übergangszuständen und Intermediaten zu skizzieren, wobei die freie Enthalpie der Spezies (**Ib**) als Nullkoordinate gewählt wurde. Zur Bildung des Intermediats (**III**) wird zunächst der Übergangszustand (**Ib^{TS}**) mit einer geringen, relativen Aktivierungsbarriere von 6.2 kcal/mol sowie in Folge das kurzlebige Intermediat (**Ib^{IM}**) in einem exergonischen Reaktionsschritt durchlaufen, bis der barrierefrei Ringschluss zur Bildung des zentralen P₄-Ringes (**III**) erfolgt.

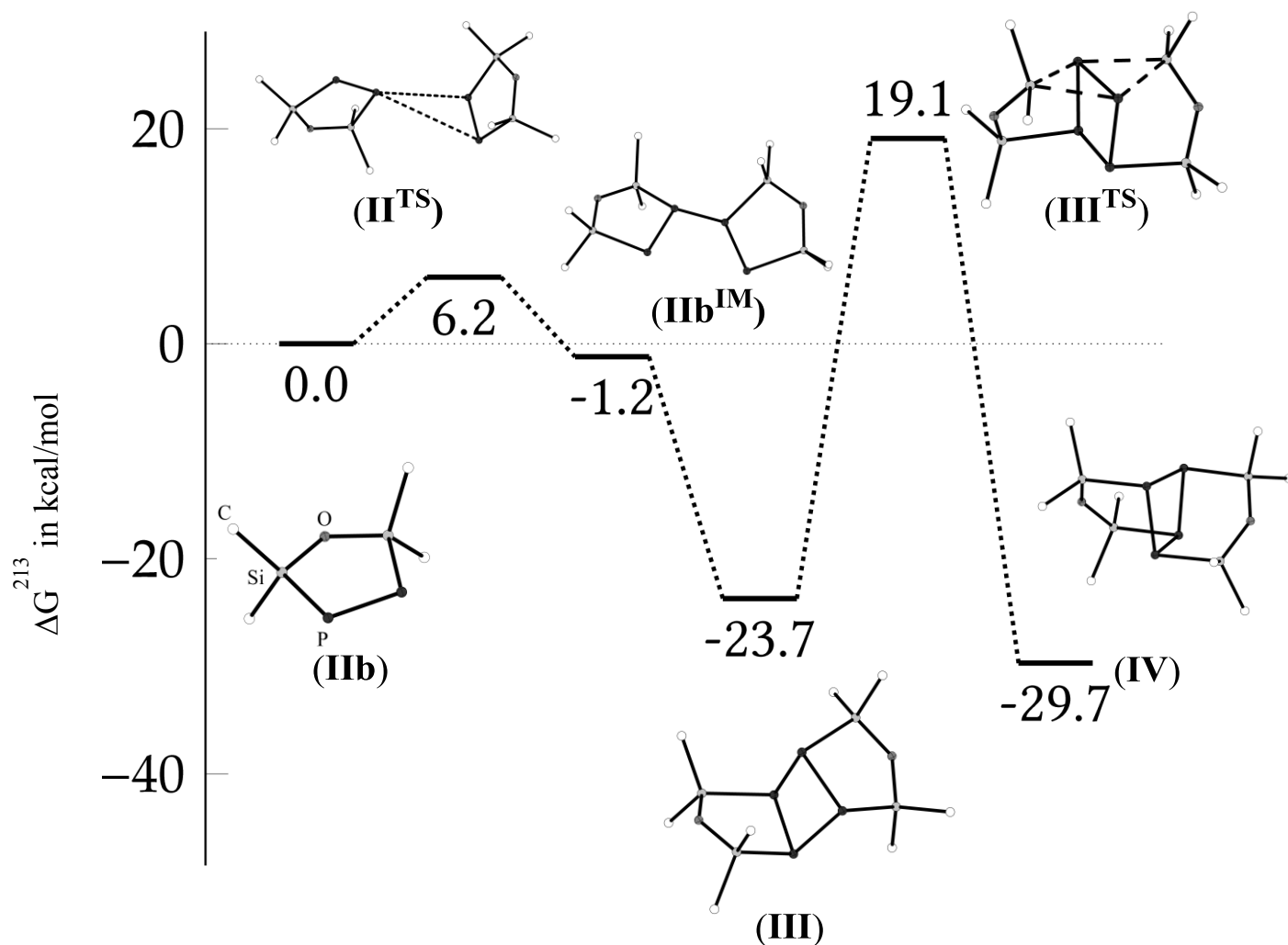
Ausgehend von der reaktiven Spezies (**Ib**) sind entsprechend nur geringe energetische Barrieren bis zur Bildung von (**III**) zu überwinden, d.h. diese Reaktion sollte relativ schnell vonstattengehen. Zur Bildung einer zu Verbindung **10** analogen Spezies bedürfte es eines weiteren Stoß- bzw. Reaktionspartners von (**Ib**) mit dem Intermediat (**III**), jedoch deutet der quantenchemisch berechnete Reaktionsverlauf gerade das sehr schnelle Abreagieren von (**Ib**) an, sodass dieser Reaktionspartner nicht mehr zur Verfügung stünde. Dies könnte Anlass zu einer Erklärung des Fehlens einer zu Verbindung **10** analogen Spezies bieten, muss jedoch aufgrund der spärlich gesäten Information mit aller Vorsicht betrachtet werden und bedarf weiterer Untersuchungen.

Das Intermediat (**III**) stellt auf dem skizzierten Energieprofil ein tiefes, lokales Minimum und damit stabiles Intermediat dar. Zur Bildung der Zielspezies (**IV**) muss eine hohe relative Aktivierungsenergie von 42.8 kcal/mol via (**III^{TS}**) überwunden werden. Zur Überwindung dieser Aktivierungsenergie bedarf es einer höheren Temperatur bzw. einer gewissen Zeitspanne. Dieser Umstand deckt sich mit den in Abbildung 26 gemachten NMR-spektroskopischen Beobachtungen und legt die tatsächliche Existenz von (**III**) nahe.

Der postulierte Reaktionsmechanismus in Schema 23 wird demnach durch eine Reihe experimenteller Befunde als auch quantenchemischer Berechnungen nahegelegt. Neben der vermeintlich geglückten Diels-Alder-Nachweisreaktion der reaktiven Spezies (**Ib**) sind v.a. die berechnete Existenz eines stabilen Intermediats (**III**) und deren NMR-spektroskopischer Nachweis als starke, sich einander bestätigende Indizien zu betrachten. Des Weiteren ist es wie oben gezeigt möglich, den gesamten postulierten

²² Die Rechnungen zum Reaktionsmechanismus wurden mit Gaussian09^[158] auf dem BP86/def2-TZVPP-Niveau^[149–151] durchgeführt. Durch IRC-Rechnungen wurde überprüft, dass die gefundenen Übergangszustände zu den jeweiligen Minima führen

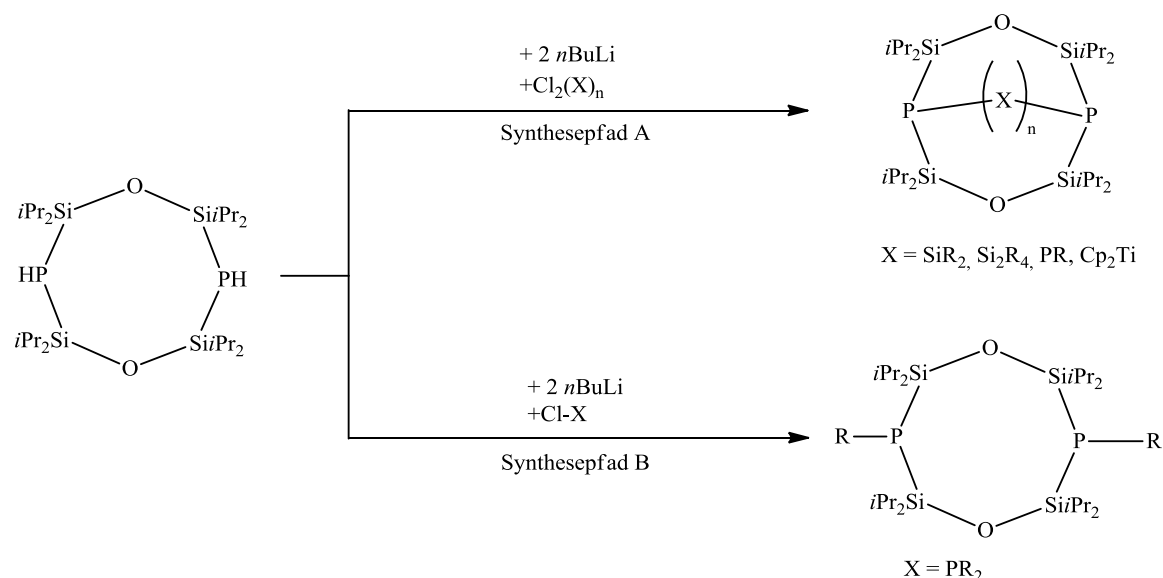
Reaktionsverlauf auch quantenchemisch mit Identifizierung verschiedener Zwischenstufen und Übergangszustände nachzuzeichnen.



Schema 25: Reaktionsprofil für $[P_4\{(SiMe_2)_2O\}_2]$ (BP86/TZVPP): Quantenchemisch berechneter Reaktionsverlauf der postulierten Oxidationsspezies $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}]$ zu $[P_4\{(SiMe_2)_2O\}_2]$ mit Strukturen der berechneten Intermediate und Übergangszustände.

3.4 Synthese siloxanstabilsierter Oligophosphane auf Basis von $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Erarbeitung und Etablierung einer Synthesestrategie zur Darstellung neuartiger, siloxanstabilsierter Oligophosphane. Die dazu verwendeten Synthesen bedienen sich alle der achtgliedrigen cyclischen Verbindung $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ (Kapitel 1.3.4, Schema 12) als Edukt und gehen stets nach einem analogen Syntheseprinzip vor. Dabei wird zunächst, wie in Schema 26 gezeigt, die achtgliedrige cyclische Verbindung $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ mit *n*Buthyllithium deprotoniert und anschließend mit etwaigen chlorierten Silanen bzw. Phosphanen einer Salzeliminierungsreaktion unterworfen. Auf diesem Synthesepfad konnten diverse neuartige, käfigartige Phosphanylsiloxanverbindungen erhalten werden, indem die deprotonierte, dianionische achtgliedrige cyclische Verbindung $[\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2^{2-}$ mit Verbindungen zur Reaktion gebracht wurde, die ihrerseits über zwei polare Chloratome verfügen (Synthesepfad A). Alternativ führt die Umsetzung mit entsprechenden Reagenzien, die nur über eine polare Chlorgruppe verfügen, zur Anbindung zweier neuer Gruppen an die Phosphoratome des cyclischen Gerüsts von $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ (Synthesepfad B).



Schema 26: Synthesepfade der Verbindungen **11-15** ausgehend von der achtgliedrige cyclische Verbindung $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$.

Zudem ist in diesem Zusammenhang die Möglichkeit geprüft worden, die achtgliedrige cyclische Verbindung $[\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2^{2-}$ als bidentaten Liganden gegenüber Übergangsmetallen bzw. Übergangsmetallkomplexen oder -fragmenten einzusetzen. Dabei wurden Verbindungen wie $[\text{Cl}_2\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Cl}_2\text{SnMe}_2]$ oder $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ verwendet wobei jedoch stets das Oxidationsprodukt des Cyclophosphanylsiloxans mit intramolekularer P-P-Einfachbindung (Schema 18) erhalten wurde. Dieses Reaktionsverhalten legt die hohe Oxidationsempfindlichkeit dieser Verbindung nahe.

3.4.1 Synthese von $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Si}i\text{Pr}_2\}]$ (**11**)

Verbindung **11** wird durch Umsetzung des dianionischen Cycluses $[\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2^{2-}$ mit einem Äquivalent $\text{Cl}_2\text{Si}i\text{Pr}_2$ in einer Salzeliminierungsreaktion erhalten und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. In **11** werden zwei Phosphoratome durch zwei Disiloxan- und eine Silanbrücke zu einem käfigartigen Bicyclus verknüpft. Die Gestalt des Schweratomgerüsts von **11** lässt sich vom Norbornan ableiten, genauer jedoch von Bicyclo[3.3.1]nonan.

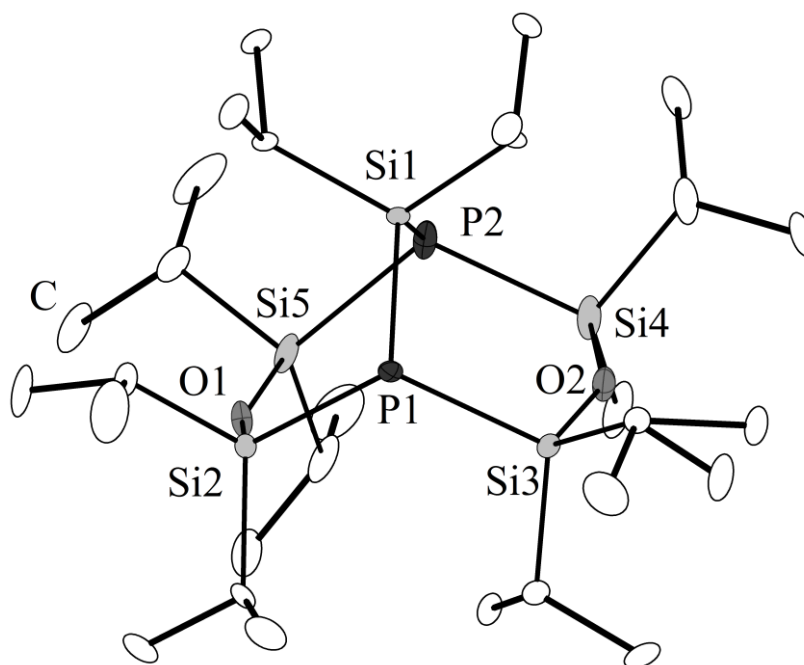


Abbildung 29: Molekülstruktur von **11** im Kristall.

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **11**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P1/2-Si1	226.0(2)-227.6(3)	Si2-P1-Si3	114.17(10)
P1/2-Si2-5	224.2(2)-228.1(3)	P1-Si1-P2	113.13(13)
Si-O	161.7(6)-164.2(5)	Si2-P1-Si1	99.48(9)
P1...P2	379.32(7)	Si-O-Si	148.6(3)-150.7(3)

Verbindung **11** lässt sich aus den oben beschriebenen käfigartigen Verbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit $E = P$ (Kapitel 1.3.3) durch Substitution einer Disiloxanbrücke mit einer Silanbrücke ableiten. Aufgrund dieser Substitution einer wesentlich kürzeren Silanbrücke erfährt das Käfiggerüst eine entsprechende Verzerrung; der intramolekulare P-P-Abstand sinkt von 510.68 pm in $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ auf 379.32 pm in **11**. Trotz dieser Stauchung des achtegliedrigen Siloxangrundgerüsts sind die Si-O-Si-Winkel in **11** gegenüber denen in $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit circa 148° nahezu unverändert. Die in der Kristallstruktur gefundenen Winkel der Siloxanbrücken und der Si-O-Bindungslängen sowie die $\delta(^{29}Si)$ -Verschiebungen folgen zudem dem im vorangegangenen Kapitel diskutierten Trends (Kapitel 3.3.2). Die Si-P-Si-Winkel unterscheiden sich deutlich innerhalb von **11**. Zwischen den Siloxaneinheiten liegt ein größerer Si2-P1-Si3 Innenwinkel von circa 113° als zwischen den Siloxan- und der Silanbrücke mit ungefähr 99° vor (z.B. Si1-P1-Si2), was der Tatsache, dass die Silanbrücke deutlich näher an der P...P-Kernverbindungsachse liegt, Rechnung trägt. Der P1-Si1-P2-Winkel ist mit 113° leicht gegenüber dem idealen Tetraederwinkel geweitet, was auf eine Spannung der Silanbrücke hinweist.

3.4.2 Synthese von $[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{Si_2Me_4\}]$ (**12**)

Verbindung **12** wird durch Umsetzung des deprotonierten achtegliedrigen Cycluses $[P(SiPr_2)_2O]_2^{2-}$ mit einem Äquivalent $(ClSiMe_2)_2$ in einer Salzeliminierungsreaktion erhalten und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In **12** werden zwei Phosphoratome durch zwei Disiloxan- und eine Disilanbrücke zu einem käfigartigen Bicyclus verknüpft.

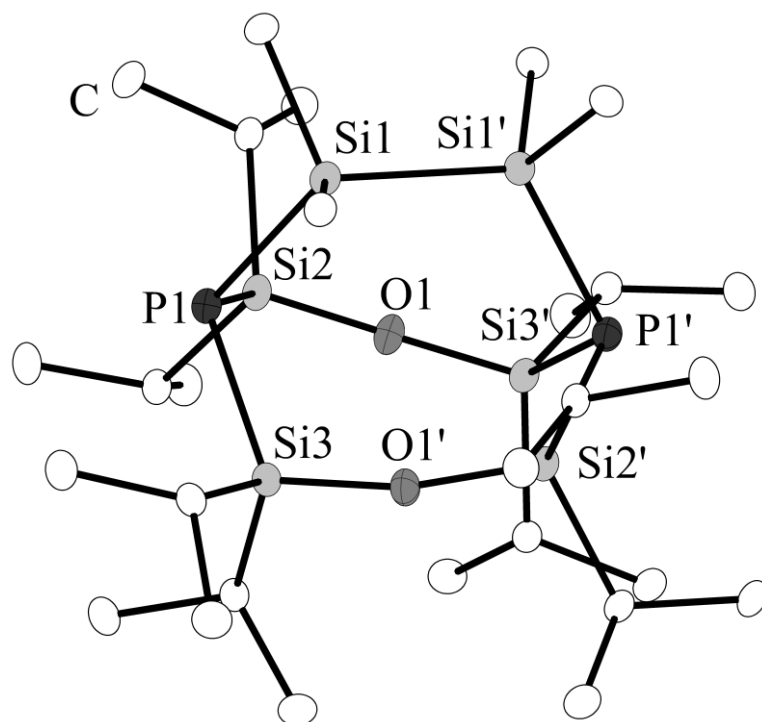


Abbildung 30: Molekülstruktur von **12** im Kristall.

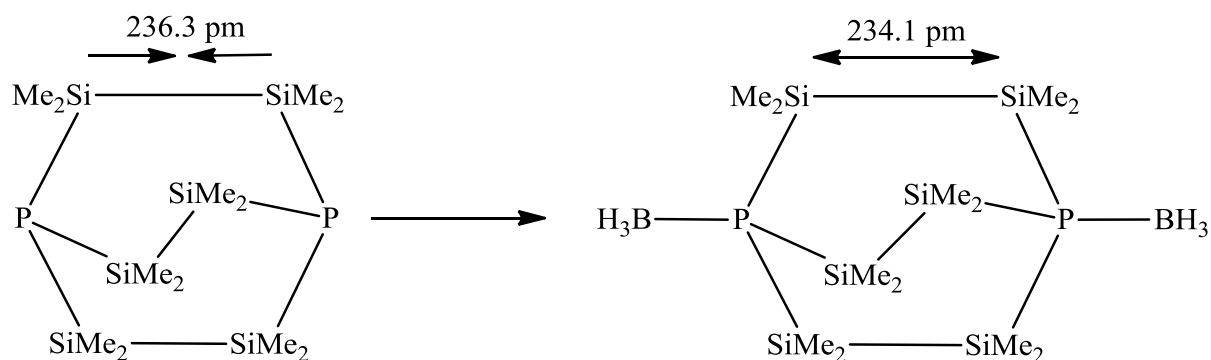
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **12**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P1-Si1	225.90(5)	P1-Si1-Si1'	117.97(2)
P...P	465.27(2)	Si2-P1-Si3	108.36(2)
Si1-Si1'	236.42(7)	Si2-P1-Si1	103.65(2)
Si-O	163.46(10)-163.65(10)	Si-O-Si	164.24(8)

Die Struktur von Verbindung **12** kann aus der von **11** durch Erweiterung der Silanbrücke um eine weitere SiR_2 -Einheit zu einer Disilanbrücke beschrieben werden. Durch die längere Disilanbrücke steigt der intramolekulare P-P-Abstand von 379.32 pm in **11** auf 465.27 pm in **12**, was zwischen dem P-P-Abstand der Stammverbindung $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (510.68 pm) und **11** liegt. Auffällig ist der Si-O-Si-Winkel der Disiloxanbrücken, der mit 164.24 einen nahezu linearen Winkel einnimmt und entsprechend weiter ist als in **11** oder in $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$. Die P1-Si1-Si1'-Winkel an den Siliciumatomen der Disilanbrücke sind mit circa 118° deutlich gegenüber dem idealen Tetraederwinkel geweitet.

Die Si-Si-Bindungslänge von 236.42 pm liegt in der Größenordnung literaturbekannter vergleichbarer Verbindungen. So beschreibt bereits 1983 HASSLER^[66] et al. und später auch die Gruppe um DRIESS^[77] die Reihe der käfigartigen disilanverbrückten Verbindungen $[E_2(Si_2Me_4)_3]$ für E = P, As, Sb, Bi und findet dort für $[P_2(Si_2Me_4)_3]$ eine sehr ähnliche Si-Si-Einfachbindung von 236.3 pm. Die dort beschriebene, wie auch die in **12** gefundene, Si-Si-Bindungslänge ist gegenüber vielen Si-Si-Einfachbindungen, die in der Literatur beschrieben sind, etwa um 2-3 pm verlängert.^[124] Untersuchungen der Gruppe DRIESS konnten zeigen, dass diese Elongation der Si-Si-Bindung auf der Wechselwirkung des freien donierenden Elektronenpaares am Phosphoratom mit σ^* -Akzeptororbitalen der Si-Si-Bindung beruht ($n_E \rightarrow \sigma^*_{SiSi}$), ferner, dass durch Koordination einer LEWIS-Säure diese Wechselwirkung eliminiert wird und infolge eine Verkürzung der Si-Si-Einfachbindung um circa 3 pm konstatiert werden kann. Vergleichbares ist aufgrund der sehr ähnlichen Si-Si-Bindung in Verbindung **12** zu erwarten, konnte aber aufgrund des Fehlens eines korrespondierenden LEWIS-Säure-Base-Paares, welches trotz mehrerer Umsetzungen mit starken LEWIS-Säuren nicht erhalten wurde, und daher nicht einwandfrei geklärt werden konnte. Selbst im Beisein starker LEWIS-Säuren wie $AlEt_3$ gelang es mit Verbindung **12** nicht eine Koordinationsverbindung zu erhalten. Dies ist wohl auf die stärkere sterische Abschirmung durch die *iso*-Propylreste (vgl. mit $[P_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$) zurückzuführen, die eine Annäherung der LEWIS-aktiven Zentren erschweren. In der Molekülstruktur von **12** im Kristall (Abbildung 30) ist dies auch an der Position der *iso*-Propylreste zu erkennen.

Jedoch kann anhand der erhaltenen Strukturparameter der freien Käfigverbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ und deren korrespondierenden Lewis-Säure-Base-Paare aus dem vorangehenden Kapitel (u.a. Verbindung **1-8**, Kapitel 3.2) keine vergleichbare Änderung der Si-O-Bindungslängen, wie es bei den Arbeiten DRIESS[‘] festgestellt wurde, beobachtet werden (die analoge, zu der von DRIESS vorgeschlagenen Wechselwirkung, wäre an dieser Stelle eine $n_E \rightarrow \sigma^*_{SiO}$ -Wechselwirkung). Aus dem Fehlen dieser Beobachtung in den siloxananalogen Käfigverbindungen kann in logischer Konsequenz geschlossen werden, dass es in den freien Käfigverbindungen zu keiner Wechselwirkung des freien Elektronenpaares der Brückenkopf-atome mit σ^* -Akzeptororbitalen am Si-Atom kommt. Dies ist wohl mit der Stärke der Si-O-Bindung zu begründen und damit einhergehend ist das σ^*_{SiO} -Orbital energetisch unattraktiv für eine derartige Wechselwirkung, bzw. werden etwaige σ^* -Akzeptororbitale am Si-Atom bereits durch die starke negative Hyperkonjugation der Si-O-Bindung okkupiert.



Schema 27: Durch Koordination der käfigartigen Verbindung $[P_2(Si_2Me_4)_3]$ mit BH_3 kommt es zu einer Verkürzung der Si-Si-Bindung, was von DRIESS et al. auf das Wegfallen einer Konjugation $n_E \rightarrow \sigma^*_{SiSi}$ zurückgeführt wird.^[77]

3.4.3 Synthese von $[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{PrBu\}]$ (**13**)

Verbindung **13** wird durch Umsetzung des deprotonierten achthgliedrigen Cycluses $[P(SiPr_2)_2O]^{2-}$ mit einem Äquivalent Cl_2PrBu in einer Salzeliminierungsreaktion erhalten und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In **13** werden zwei Phosphoratome durch zwei Disiloxan- und eine Phosphanbrücke zu einem käfigartigen Bicyclus verknüpft, wobei als zentrales Strukturmotiv eine P_3 -Kette vorliegt.

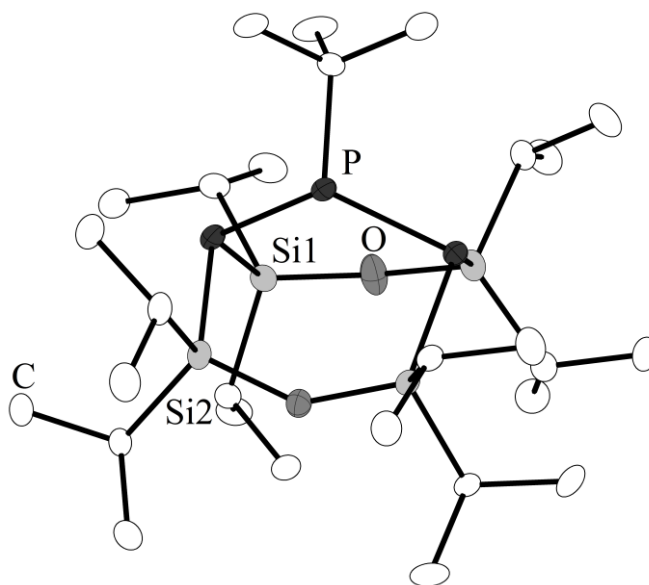


Abbildung 31: Molekülstruktur von **13** im Kristall.

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **13**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P-P	220.93(16)-226.15(17)	P-P-P	111.03(3)
P-Si	225.19(7)-228.28(6)	Si1-P-P	86.21(2)
Si-O	163.46(14)-164.55(12)	Si2-P-P	113.38(2)
P...P	366.6(8)	Si-O-Si	143.41(8)-148.50(9)
P-C	183.3(2)-185.2(2)	Si-P-Si	113.38(2)-114.92(2)

Wie zuvor bei Verbindung **11** liegt in **13** eine eingliedrige Verbrückung durch eine -P*t*Bu-Gruppe der Phosphoratome neben den beiden Disiloxanbrücken vor. Die zentrale P₃-Kette in **13** ist mit einem P-P-P-Winkel von circa 111.03° gewinkelt und nimmt mit einer P-P-Einfachbindungslängen von 220.93-226.15 pm keine ungewöhnlichen Parameter an.^[125] Die beiden Brückenkopfphosphoratome haben, aufgrund des kleineren P-P-P-Winkels (verglichen mit äquivalenten P1-Si1-P2 in **11**) sowie der etwas kürzeren P-P-Bindungen (als P-Si in **11**), einen geringfügig geringeren Abstand (circa 14 pm) von 366.6(1) pm in **13** als in **11**. Der Si-O-Si-Winkel fällt mit durchschnittlich 143.4° sehr ähnlich zu dem von **11**, aber gewinkelter als der von **12**, aus. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **13** ist das zu erwartende Aufspaltungsmuster zu finden. Die Brückenkopfphosphoratome spalten bei -230.4 ppm zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von ¹J_{PP} = 372 Hz auf und das zentrale Phosphoratom der P₃-Kette entsprechend zu einem Triplett bei -29.6 ppm, ebenfalls mit einer Kopplungskonstante von ¹J_{PP} = 372 Hz.

Ähnlich wie bei der von HASSLER et al. irrtümlich als tricyclononanartig beschriebenen Verbindung [{P₃(SiMe₂)₅}{Na(dme)₂}] kann gleichsam für das gefundene Strukturmotiv des Schweratomgerüst von **13** ein Vergleich oder vielmehr eine topologische Verwandtschaft zur allotropen Elementmodifikation des violetten Phosphors, genauer zur P₉-Substruktur, gezogen werden, wie Abbildung 32 zeigt.^[126] Dort (rechts unten in Abbildung 32) wird auch die Abwinklung (circa 97°) des Phosphoratoms an der Spitze der P₉-Einheiten ersichtlich (in Abbildung 32 als P* bezeichnet).^[125] Ähnliches wird auch in **13** (und auch in **14**) für das zentrale Phosphoratom der P₃-Kette gefunden, wo für Si1-P-P ein Winkel von 86° zu konstatieren ist.

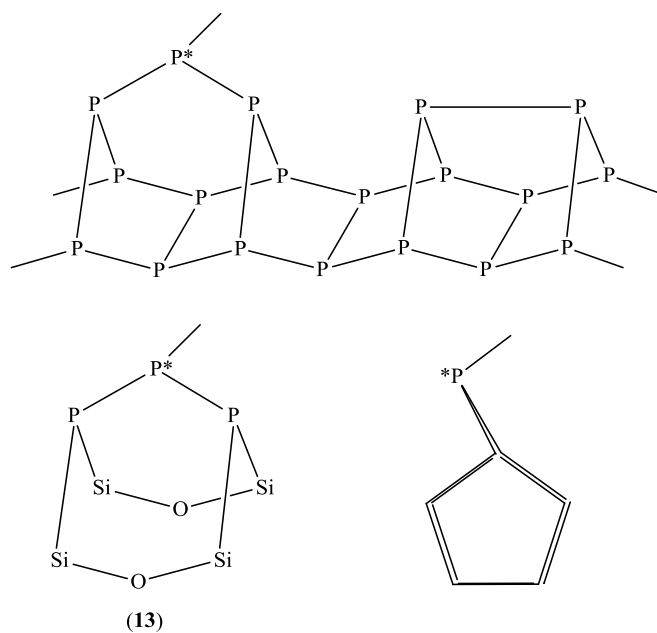


Abbildung 32: Ausschnitt der P_9 - und P_8 -Substrukturen des violetten (Hittorfschen) Phosphors (oben) sowie Projektion einer Röhre entlang der Röhrenachse (unten rechts).^[125,126] Dazu im Vergleich das Schweratomgerüst von **13** (unten links).

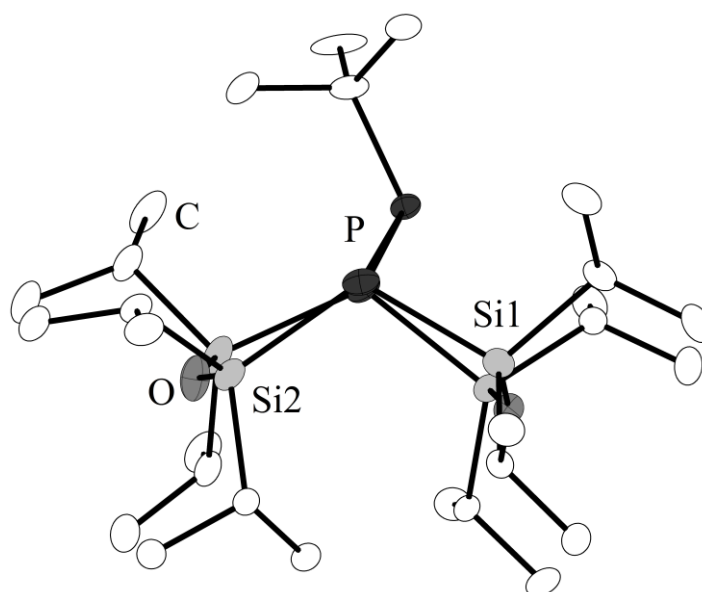


Abbildung 33: Blick entlang der P-P-Kernverbindungsachse der Brückenkopf-atome zeigt die Abwinklung des zentralen P-Atoms der P_3 -Kette in **13**.

3.4.4 Synthese von $[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{PNEt_2\}]$ (**14**)

Verbindung **14** wird durch Umsetzung des deprotonierten achtgliedrigen Cycluses $[P(SiPr_2)_2O]_2^{2-}$ mit einem Äquivalent Cl_2PNEt_2 in einer Salzeliminierungsreaktion erhalten und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Umsetzung mit Cl_2PNEt_2 diente dem Ziel, das zentrale Phosphoratom der P_3 -Kette weiteren Funktionalisierungen zugänglich zu machen (vide infra). In **14** werden ähnlich wie in **13** zwei Phosphoratom durch zwei Disiloxan- und eine Phosphanbrücke zu einem käfigartigen Bicyclus verknüpft. Dabei liegt ebenfalls wie in Verbindung **13** als zentrales Strukturmotiv eine P_3 -Kette vor und das Schweratomgerüst ist mit der P_9 -Substruktur im violetten Phosphor vergleichbar (Abbildung 32). Verbindung **14** stellt zudem die einzig bisher kristallographisch untersuchte Verbindung der Form $R_2P-P(NR_2)-PR_2$ mit $R = \text{Silylrest}$ dar.

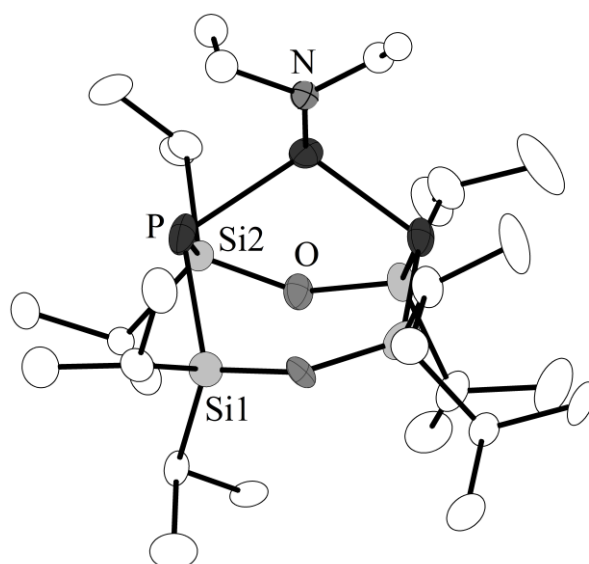


Abbildung 34: Molekülstruktur von **14** im Kristall.

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **14**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P-P	217.89(18)-225.62(19)	P-P-P	110.45(7)
P-Si	225.04(17)-227.55(15)	Si1-P-P	112.53(7)
Si-O	161.6(4)-164.3(4)	Si2-P-P	90.48(15)
P...P	364.59(1)	Si-O-Si	143.47(19)-147.4(2)
P-N	169.9(7)	N-P-P	103.7(7)- 105.8(7)

Durch die große Ähnlichkeit von **14** und **13** liegt ein Vergleich dieser Molekülstrukturen nahe, und Unterschiede sollten vor allem auf die Substitution der *tert*-Butyl-gruppe in **13** mit der -NEt₂-Gruppe inmitten der zentralen P₃-Kette von **14** zurückzuführen sein. Beim Vergleich der einzelnen Bindungslängen und -winkel (Tabelle 20 und Tabelle 21) werden jedoch nur geringfügige Unterschiede der Schweratomgerüste ersichtlich. Insgesamt deuten diese kleinen Unterschiede (Verkleinerung des P-P-P-Winkels und des P-P-Abstandes der Phosphorbrückenkopfatome in **14**, sowie Vergrößerungen der Winkel Si1-P-P/ Si2-P-P) auf einen etwas erhöhten Platzanspruch der -NEt₂-Gruppe (**14**) gegenüber der *tert*-Butyl-gruppe (**13**) hin. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **14** ist, ebenso wie in Verbindung **13**, das zu erwartende Aufspaltungsmuster zu finden. Die Brückenkopfphosphoratome spalten bei -195.5 ppm zu einem Dublett auf mit einer Kopplungskonstante von ¹J_{PP} = 393.9 Hz und das zentrale Phosphoratom der P₃-Kette entsprechend zu einem Triplet bei 58.2 ppm, gleichsam mit einer Kopplungskonstante von ¹J_{PP} = 393.9 Hz. Im protonengekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum ist für das zentrale Phosphoratom der P₃-Kette zudem eine ³J_{PH}-Kopplung zu den Wasserstoffatomen der Ethylsubstituenten zu erkennen.

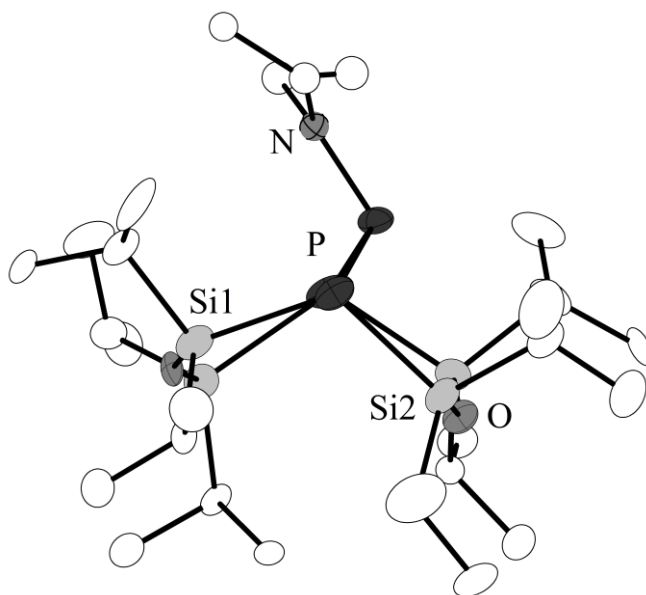


Abbildung 35: Blick entlang der P-P-Kernverbindungsachse der Brückenkopfatome zeigt die Abwinklung des zentralen P-Atoms der P₃-Kette in **14**.

Das Vorhandensein der polaren R_2P-NR_2 -Gruppe in **14** sollte zudem die Möglichkeit einer weiteren Funktionalisierung bieten. Demgemäß sollte die Umsetzung von **14** mit PCl_3 zur Bildung einer $R_2P-P(Cl)-PR_2$ -Kette^[127] führen, während die P-Cl-Gruppe als Elektrophil zur Darstellung neuartiger Oligophosphanen dienen könnte, was jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr vermocht wurde abschließend zu klären.

3.4.5 Synthese von $[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{PPhtBu\}_2]$ (**15**)

Verbindung **15** wird durch Umsetzung des deprotonierten achtgliedrigen Cycluses $[P(SiPr_2)_2O]_2^{2-}$ mit zwei Äquivalenten $ClPPhtBu$ in einer Salzeliminierungsreaktion erhalten und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Jedoch kann aufgrund des schlechten Datensatzes der röntgenographischen Untersuchung an dieser Stelle keine erschöpfende, wissenschaftlich ausreichend fundierte Diskussion der Molekülstruktur erfolgen. In **15** bleibt als zentrales Strukturmotiv der achtgliedrigen Cyclus $[P(SiPr_2)_2O]_2^{2-}$ erhalten, wobei an den Phosphoratomen je eine -PPhtBu-Gruppe verknüpft ist.

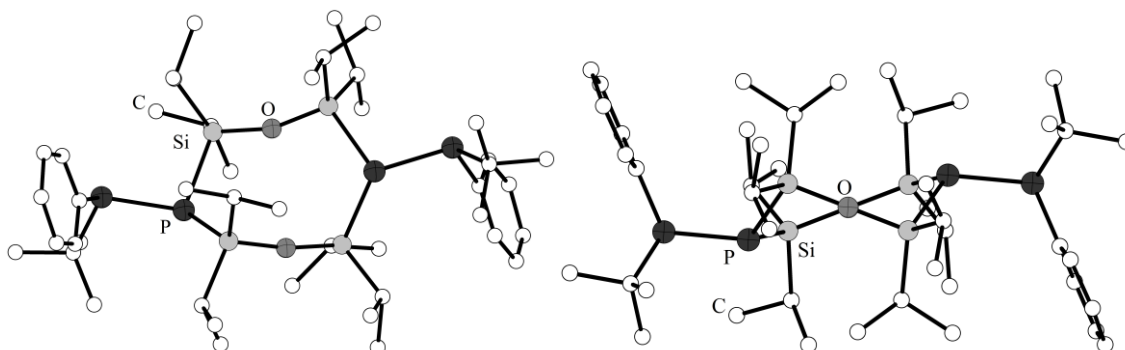


Abbildung 36: Vorläufige Molekülstruktur von **15** im Kristall. Aufgrund des unbefriedigenden Datensatzes der röntgenographischen Untersuchung wurde hier das *Balls-and-Sticks*-Modell zu Illustration verwendet.

Wie in Abbildung 36 zu erkennen ist, nehmen die Phenyl-Gruppen der exocyclischen PhtBuP-Gruppen eine *trans* Stellung entlang der P-P-Kernverbindungsachse ein. Diese exocyclischen Phosphoratome stellen zudem zwei Chiralitätszentren dar, was im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ebenfalls zum Ausdruck kommt (Abbildung 37). Es wird für die Phosphoratome des achtgliedrigen cyclischen Grundgerüsts ein zu erwartendes Dublett

bei einer chemischen Verschiebung $\delta(^{31}\text{P})$ von -208.0 ppm und einer Kopplungskonstante ($^1J_{\text{PP}}$) von 367.6 Hz vorgefunden. Für die stereoaktiven exocyclischen Phosphoratome wird ebenfalls ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung $\delta(^{31}\text{P})$ von 7.8 ppm und einer Kopplungskonstante ($^1J_{\text{PP}}$) von 367.6 Hz vorgefunden. Dieses Signal spaltet bereits bei Raumtemperatur weiter auf, was wohl wegen recht hoher kinetischer oder sterischer Barrieren auf eine sehr hohe Koaleszenztemperatur und ein Fehlen der Inversion der Chiralitätszentren hindeutet. Den verschiedenen Stereoisomeren, R/R, S/S und den Mesoverbindungen R/S sowie S/R von **15** kann jedoch kein eindeutiges Signal in diesen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zugeordnet werden. In Abbildung 36 ist nach der Cahn-Ingold-Prelog-Konvention^[128] das S/S-Enantiomer illustriert.

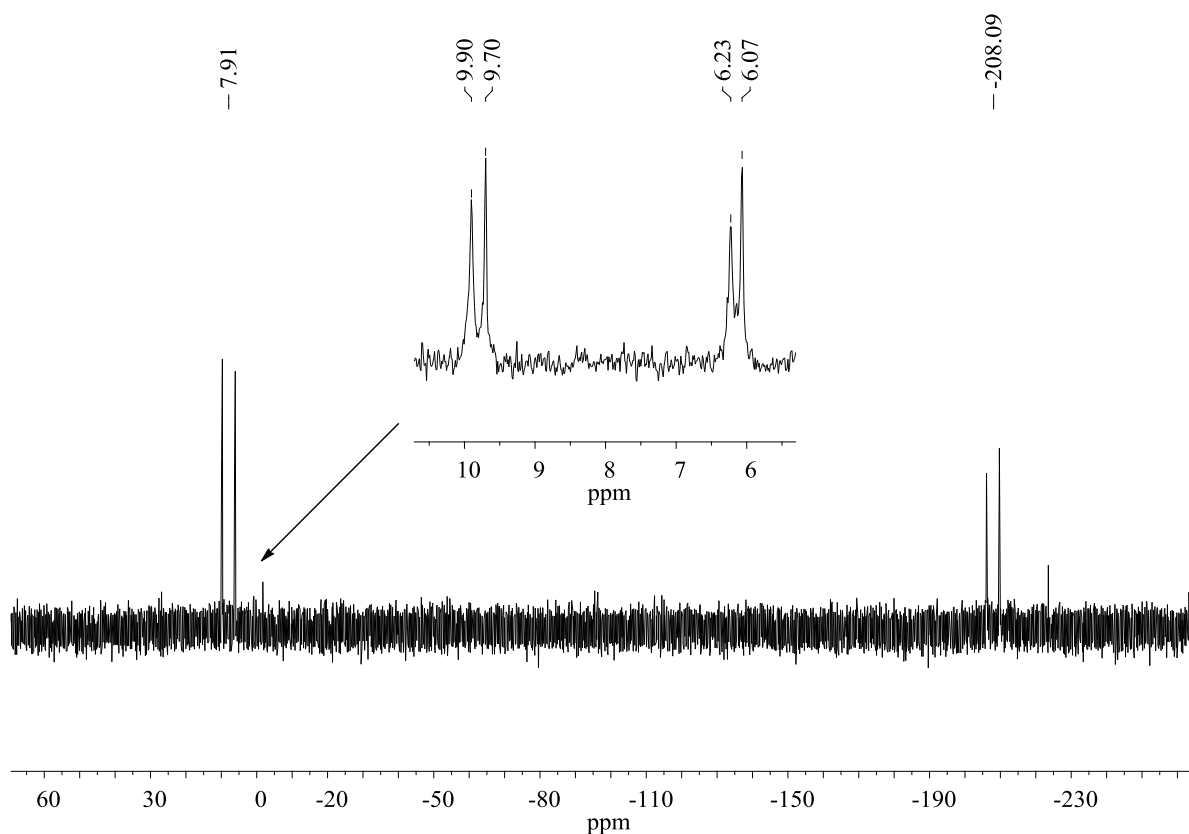


Abbildung 37: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **15** mit Aufspaltung des Enantiomerengemisches/-Mesoverbindung.

3.5 Untersuchungen zum Einfluss des sterischen Anspruchs der organischen Substituenten bei der Darstellung siloxanverbrückter Pnikogenverbindungen

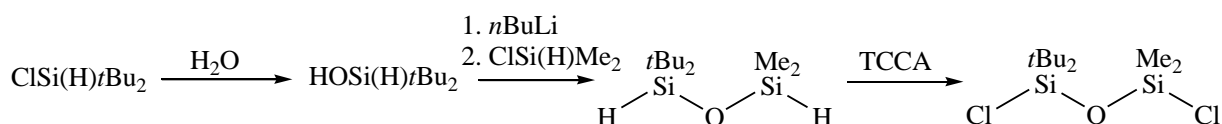
Die Synthese und Funktionalisierung durch Phosphanyl- und Arsanylüberträgerreagenzien, sowohl des sterischen anspruchsvolleren 1,3-Dichloro-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxans als auch des sterisch weniger anspruchsvolleren 1,3-Dichloro-1,1,3,3-tetramethyldisiloxans, sind in den Vorarbeiten dieses Forschungsprojektes und der hier vorliegenden Arbeit erschöpfend diskutiert worden. Bei den verschiedenen Produktspektren dieser Umsetzungen war im Besonderen der Einfluss des sterischen Anspruches der organischen Substituenten des Siloxanrückgrats für die Entstehung offenkettiger, cyclischer und bicyclischer Spezies verantwortlich (Schema 12 und Schema 13). Der Umstand der reduzierten Kondensationsneigung, ergo der Bildung primärer, sekundärer und tertiärer Phosphanyl- und Arsanylsiloxane, bei erhöhtem sterischen Anspruch ist festzuhalten. Als Konsequenz ergibt sich die Fragestellung, inwiefern asymmetrisch funktionalisierte Disiloxane, unter Berücksichtigung der bisher erhaltenen Ergebnisse, diese Eigenschaften der bevorzugten Bildung primärer und sekundärer/ tertiärer Gruppen bei diesen Reaktion zusammenführen und gegebenenfalls komplexere Struktur motive liefern können.

3.5.1 Synthese von 1,3-Dichlor-1,1-ditertbutyl-3,3-dimethyldisiloxan und Umsetzung mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$

Zur Untersuchung dieser Fragestellung wurde als sterisch asymmetrisch funktionalisiertes Siloxan mit möglichst wesentlich unterschiedlichem sterischen Bedarf der organischen Substituenten das 1,1-Dimethyl-3,3-ditertbutyldisiloxan als generische Verbindung gewählt. Dieses Siloxan verspricht wegen der sterisch wenig anspruchsvollen Methylgruppen am Si1-Atom an eben dieser Stelle, die bereits in den Kapiteln 1.3.3 und 3.1 stetig auftretende Kondensationsneigung zu einem tertiären Phosphan zu zeigen. Hingegen sollen die sterisch deutlich anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen die Kondensationsneigung am Si3-Atom derart unterdrücken, um auf diese Weise endständige, primäre Phosphanylgruppen zu erhalten. Die Verwendung der *tert*-Butylgruppen rührt von der Beobachtung, bei der Verwendung von *iso*-

Propylgruppen (Kapitel 1.3.4) trotz des erhöhten sterischen Anspruchs, primäre wie auch sekundäre Phosphangruppen zu bilden, her. Daher soll der sterische Anspruch dieser Gruppen weiter erhöht werden.

Die Darstellung des 1,3-Dichlor-1,1-Dimethyl-3,3-ditertbutyldisiloxan erfolgt nach einer modifizierten vierstufigen Synthesesequenz nach KLINGENBIEL et al., siehe Schema 28.^[129] Dabei wird zunächst das kommerziell erhältliche $\text{ClSi(H)}t\text{Bu}_2$ einer Hydrolyse zum dem stabilen, nicht kondensationsempfindlichen Silanol $t\text{Bu}_2\text{(H)SiOH}$ unterworfen und anschließend mit $n\text{Buthyllithium}$ deprotoniert. Das erhaltene Silanolat wird anschließend in einer Salzeliminierungsreaktion mit dem Dimethylchlorsilan zum Siloxan umgesetzt und schließlich werden mit TCCA die hydridischen Silicium-Wasserstoffatome durch Chlor substituiert.



Schema 28: Synthese des 1,1-Dichlor-1,1-Dimethyl-3,3-ditertbutyldisiloxans nach einer modifizierten Synthese von KLINGENBIEL et al.^[129]

Die Umsetzung des 1,1-Dichlor-1,1-Dimethyl-3,3-ditertbutyldisiloxans mit $[\text{Li(dme)PH}_2]$ liefert ein achtgliedriges cyclisches Phosphanylsiloxan mit ungewöhnlichem Strukturmotiv. Es wird dabei ein achtgliedriger Diphosphanyldisiloxancyclus, ähnlich dem bereits bekannten, in der Einleitung (siehe Kapitel 1.3.4) diskutierten $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ dargestellt. Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der achtgliedrige Cyclus von **16** weist eine sehr stark verzerrte Bootskonformation auf, da die organischen Substituenten an den Siliciumatomen einander abstoßen. Die Si-O-Si-Winkel sind mit circa 165° im Mittel selbst für Siloxaneinheiten recht groß und entsprechend des in Kapitel 3.3.2 diskutierten Zusammenhangs der Si-O-Si-Winkel und der Si-O-Bindungslängen fallen die Si-O-Bindungen in **16** relativ kurz aus (gemittelt 163 pm). Der Si-P2-Si-Winkel am deprotonierten Phosphoratom ist gegenüber dem Si-P1-Si-Winkel durch den erhöhten sterischen Anspruch der gesamten Li(thf)_3 -Gruppe deutlich verkleinert. Die P1-Si-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 227.55 pm gegenüber den P2-Si-

Bindungslängen an dem zu dem Lithiumkation koordinierenden Phosphoratom mit 218.88 pm deutlich elongiert. In der Literatur wird dieser Effekt häufig vorgefunden, so liegt zum Beispiel in der von WESTERHAUSEN beschriebenen Verbindung $\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2$ eine P-Si-Bindungslänge von 227.0 pm vor,^[130] und in der entsprechenden von VON HÄNISCH dargestellten Koordinationsverbindung $[\text{Li}(\text{thf})\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_2]_2$ eine P-Si-Bindungslänge von nur 224.8 pm,^[131] trotz der Erhöhung der Koordinationszahl am Phosphoratom. Der beobachtete Effekt der Verkürzung der P-Si-Bindungslänge durch Deprotonierung und Koordination ist in **16** jedoch deutlich ausgeprägter und ist womöglich auf die polarisierende Wirkung des Lithiumkations zurückzuführen.

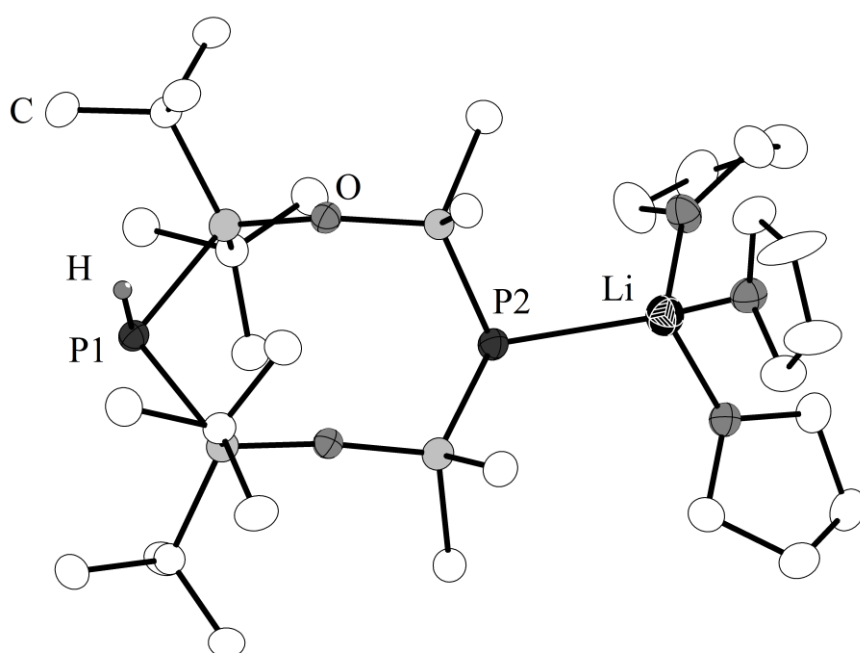


Abbildung 38: Molekülstruktur von **16** im Kristall.

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **16**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P1-Si	226.86(7)-228.25(7)	Si-P1-Si	119.80(8)
P2-Si	218.70(7)-219.06(7)	Si-P2-Si	100.23(3)
Si-O	161.97(13)-165.80(13)	Si-O-Si	157.05(9)-171.96(9)
P2-Li	254.0(3)	P-Li-O	106.29(14)-128.45(15)
P1...P2	537.95(2)	Si-P2-Li	103.53(8)-119.80(8)

Trotz der großen Ähnlichkeit des Schweratomgerüsts von **16** zu $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ ist bei genauerer Betrachtung das erhaltene Substitutionsmuster der Siloxangruppen hier überraschend, denn es werden jeweils zwei sterisch gänzlich verschieden abgeschirmte Phosphanylgruppen in dem Schweratomgerüst von **16** erhalten. Das Phosphoratom P1 ist an zwei Siliciumatomen des sterisch anspruchsvolleren Teils des asymmetrischen Disiloxans verknüpft, erfährt also durch die *tert*-Butylgruppen eine sterische Abschirmung. Dahingegen ist das Phosphoratom P2 sterisch durch die methylsubstituierten Siliciumatome des Siloxans deutlich weniger abgeschirmt, weshalb die Deprotonierung von **16** an diesem Phosphoratom stattfindet. Diese Salzbildung ist wohl den sehr basischen Bedingungen der Reaktionsführung geschuldet, bzw., da die Substitutionsreaktionen an den sterisch stark abgeschirmten Phosphoratomen gehemmt ist, kann dort, sobald die Substitution stattfand, die dann begünstigte BRØNSTED-Säure-Base zwischen dem entstandenen Phosphanylsiloxan und freiem $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ erfolgen. Auf diese Weise wäre dann ein intramolekularer Ringschluss zu dem erhaltenen achtgliedrigen Cyclus möglich. Des Weiteren ist, wie zuvor bei der Entstehung des Produktgemisches von primären und sekundären Phosphanylsiloxanen bei der Verwendung von 1,3-Dichlor-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxan als Edukt, eine Verunreinigung des $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ mit $[\text{Li}_2\text{PH}]$ als Ursache der Cyclisierung und Deprotonierung zu nennen.

Durch Umkristallisation des bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches von **16** erhaltenen unlöslichen Niederschlags aus DME konnte Verbindung **17** isoliert werden, wobei sich die Verbindungen **16** und **17** lediglich durch die an das Lithiumkation koordinierende Lösungsmittelmoleküle unterscheiden.

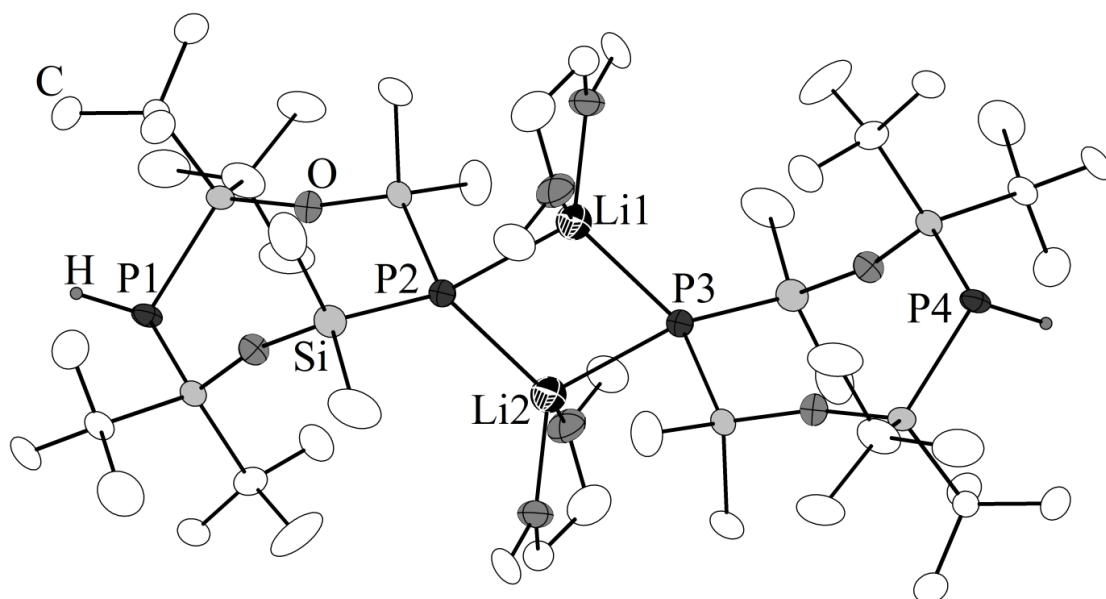


Abbildung 39: Molekülstruktur von **17** im Kristall.

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **17**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
P1/4-Si	226.51(3)-227.59(3)	Si-P1/4-Si	109.56(9)-109.74(9)
P2/3-Si	217.60(2)-219.56(2)	Si-P2/3-Si	100.75(8)-101.39(8)
Si-O	159.56(2)-164.97(2)	Si-O-Si	160.5(7)-171.9(6)
P-Li	255.73(3)-267.66(3)	P-Li-P	94.0(8)-101.8(9)
P2/3...P1/4	547.38(5)-549.08(5)	Li-P-Li	80.8(7)-87.1(13)
P2...P3	391.17(4)-392.10(3)		

Verbindung **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle und wird als Koordinationsdimer in seiner einfach deprotonierten Form $[\text{HP}(\text{SitBu}_2\text{OSiMe}_2)_2\text{P}]_2[\text{Li}(\text{dme})]_2$ als Lithiumsalz erhalten (Abbildung 39). Jedoch kann aufgrund des schlechten Datensatzes der röntgenographischen Untersuchung an dieser Stelle keine erschöpfende, wissenschaftlich ausreichend fundierte Diskussion der Molekülstruktur von **17** erfolgen. Es kommt durch das Lösen des unlöslichen Niederschlages, der bei der Synthese von **16** anfällt, zu einer Verdrängung der THF-Liganden durch die stärkeren, bidentaten DME-Liganden. Das stark polarisierende harte Lithiumkation sättigt seine Koordinationssphäre ab und erreicht die bevorzugte Koordinationszahl 4 durch Bildung des oben gezeigten Koordinationsdimers. Das

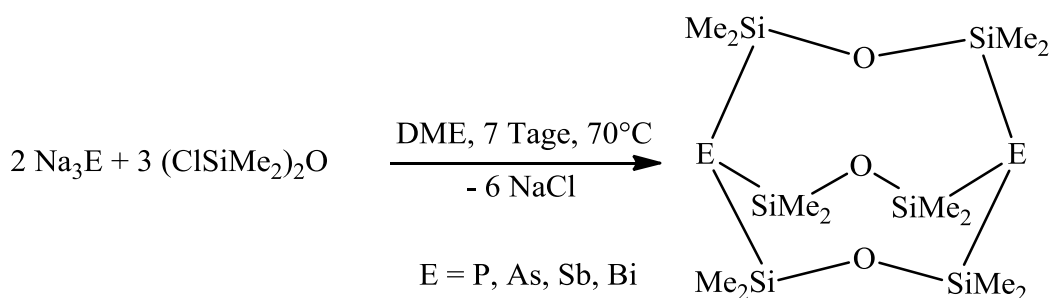
zunächst stark verschieden wirkende Strukturmotiv zwischen **16** und **17** ist lediglich ein Lösungsmittelleffekt und im Schweratomgerüst sind beide Verbindungen identisch. Eine sehr ähnlich tricyclische Phosphanylsiloxanspezies $[i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{OSi}i\text{Pr}_2)_2\text{PLi}(\text{OEt}_2)]_2$ in Form eines $\text{Li}(\text{OEt}_2)$ -Salze, ebenfalls als Koordinationsdimer vorliegend, wurde ebenfalls von der Gruppe VON HÄNISCHs beschrieben.^[132]

Verbindung **17** liegt im Festkörper als tricyclisches System vor, bei welchem ein zentraler Li_2P_2 -Vierring die beiden achtgliedrigen $[\text{HP}(\text{Si}t\text{Bu}_2\text{OSiMe}_2)_2\text{P}]$ -Cyclen spiroartig an den deprotonierten Phosphoraten verknüpft. Der zentrale Li_2P_2 -Vierring weist Innenwinkel von circa 83° (Li1-P1-Li2) sowie 94° (P2-Li1-P3) auf und steht dabei nahezu senkrecht auf der stark verzerrten Ebene der beiden achtgliedrigen $[\text{HP}(\text{Si}t\text{Bu}_2\text{OSiMe}_2)_2\text{P}]^-$ -Cyclen. Die Phosphoratome P2/3 sind tetraedrisch von zwei Siliciumatomen und zwei Lithiumkationen umgeben und die Si-P-Si -Winkel an P2/3 sind mit circa 100.1° deutlich spitzer als die Si-P(H)-Si -Winkel an P1/4 -Atomen (109.7°). Zum einen ist die Weitung an P1/4 auf die sterische Abstoßung der *tert*-Butylgruppen der Silylsubstituenten zurückzuführen und zum andern ist die Stauchung des Si-P-Si -Winkels an P2/3 durch den sterischen Anspruch zweier $\text{Li}(\text{dme})$ -Liganden bedingt (siehe auch bei **16**) und sterisch ermöglicht durch die relativ wenig sterisch anspruchsvollen Methylgruppen der Silylsubstituenten derselbigen. Allerdings wird die Aussagekraft der oben diskutierten Bindungslängen und -winkel von **17** in Anbetracht der schlechten Qualität des Datensatzes der röntgenographischen Untersuchung relativiert.

Derartige, asymmetrisch funktionalisierte Cycloheterosiloxane wie **16** bzw. **17** sind in der Literatur bisher kaum erwähnt worden. Eines der wenigen Beispiele ist das von KLINGENBIEL beschriebene achtgliedrige cyclische Siloxazan $[\text{HNSiMe}_2\text{OSi}t\text{Bu}_2]_2$ ^[129], wobei in dieser Verbindung die Abfolge der SiMe_2 - und $-\text{Si}t\text{Bu}_2$ -Einheiten alternierend, und nicht wie in **16** benachbarte Heteroatome durch dieselben SiR_2 -Gruppen abgeschirmt sind. Ein ähnliches cyclisches Phosphanylsiloxan der Form $\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{O})_2\text{Si}t\text{Bu}$ wird von VON HÄNISCH et al. beschrieben.^[132] Das Vorliegen von **16** bzw. **17** in seiner einfach deprotonierten Form und der Asymmetrie der Phosphoratome durch deren sterische Umgebung in den achtgliedrigen Cyclen lässt bereits die Option einer asymmetrischen Folgechemie dieser Verbindungen erkennen.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorliegenden Dissertationsarbeit gelang es, die bereits bekannten bicyclischen Pnikogensiloxanverbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit $E = P$ und As um ihre schwereren Homologe $E = Sb$ und Bi zu komplettieren. Zur Synthese der käfigartigen Siloxanverbindungen der schweren Homologen $[Sb_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ (**1**) und $[Bi_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ (**2**) bedurfte es allerdings eines alternativen Synthesepfades, da die syntheseanalogen Edukte $[Li(dme)EH_2]$, die zur Synthese von $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ ($E = P, As$) erfolgreich einzusetzen waren, in eben diesem Fall der schweren Homologe nicht zugänglich sind. Daher wurde eine heterogene Reaktionsführung gewählt, indem die unlöslichen Verbindungen Na_3E ($E = Sb, Bi$) mit stöchiometrischen Mengen des Dichlordisiloxans umgesetzt wurden. Es konnte zudem die Syntheseoptimierung der beiden leichteren Homologverbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ ($E = P, As$) auf diesem Reaktionspfad durch Verwendung von Na_3E ($E = P, As$) vollzogen, und so der Umgang mit den bedenklichen Gasen PH_3 und AsH_3 vermieden werden.



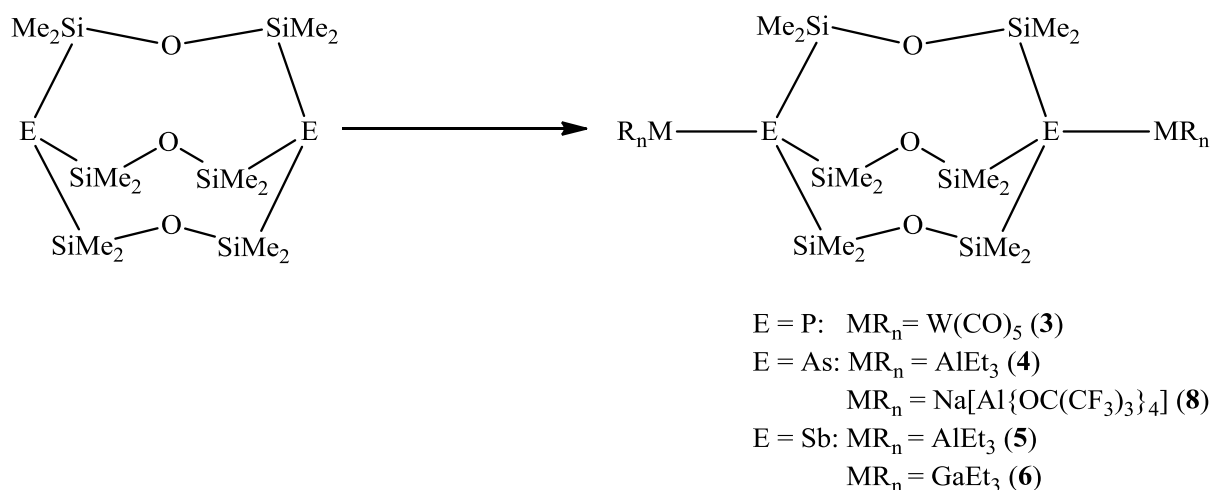
Schema 29: Synthese der bicyclischen Siloxanverbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ für $E = P, As, Sb$ (**1**), Bi (**2**).

Durch die Darstellung der Verbindungsfamilie $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit den Brückenkopfelementen $E = P, As, Sb$ (**1**), Bi (**2**) war es zudem möglich, diese sowohl strukturell als auch hinsichtlich koordinationschemischer Eigenschaften systematisch zu untersuchen und zu vergleichen.

Strukturell fallen der konvergierende Trend der Si-E-Si-Winkel zu 90° in der Reihe von P nach Bi innerhalb dieser Verbindungen aufgrund der fortschreitenden s-p-Separation (Inert-Pair-Effekt) sowie die Elongation der E-Si-Bindungslänge, die der Zunahme der

Kovalenzradien sehr deutlich entspricht, besonders auf. Vor allem im Hinblick auf einige Strukturparameter, wie die vergleichbar kleinen Si-E-Si-Winkel dieser Verbindungen wird im Rahmen dieser Arbeit eine etwas reduzierte LEWIS-Basizität bzw. damit einhergehend ein großer s-Orbitalcharakter des freien Elektronenpaares am Pnikogenatom dieser Käfigverbindungen gegenüber ähnlichen silylsubstituierten Verbindungen diskutiert. Der hohe s-Orbitalcharakter wurde auch in einer NBO-Analyse bestätigt und stützt daher die zunächst rein phänomenologisch begründete These.

Bereits in den Vorarbeiten zu dieser Arbeit gelang es, erste, einfache LEWIS-Säure-Base-Addukte für $E = P$ zu erhalten, und ferner war es nun möglich, weitere dieser Addukte auch für $E = P, As, Sb$ mit einer Reihe verschiedener LEWIS-Säuren zu erhalten (Schema 30).

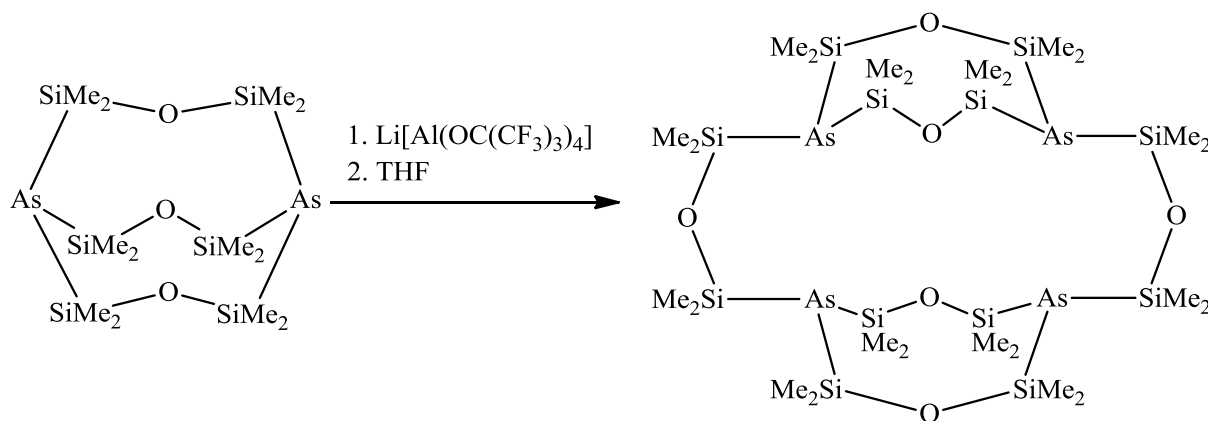


Schema 30: Syntheschema der in dieser Arbeit beschriebenen LEWIS-Säure-Base-Addukte der käfigartigen Verbindungen $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ mit verschiedenen LEWIS-aciden Metallzentren.

Ein Vergleich der bereits bekannten und hier neu dargestellten verschiedenen LEWIS-Säure-Base-Addukte untermauert die Vermutung einer reduzierten LEWIS-Basizität, die anhand einiger Strukturparameter der kristallographischen Analysen bestätigt wird, und sich mit Beobachtungen und Schlussfolgerungen aus der Literatur deckt.

Es wurden des Weiteren Versuche unternommen, im Innern des Käfigraumes dieser bicyclischen Systeme kleine Kationen unter Verwendung schwach koordinierender Anionen einzulagern. Es konnten NMR-spektroskopische Hinweise auf die Einlagerung eines Lithiumkations in das Käfiggerüst von $[Sb_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ (2) erhalten werden, aber

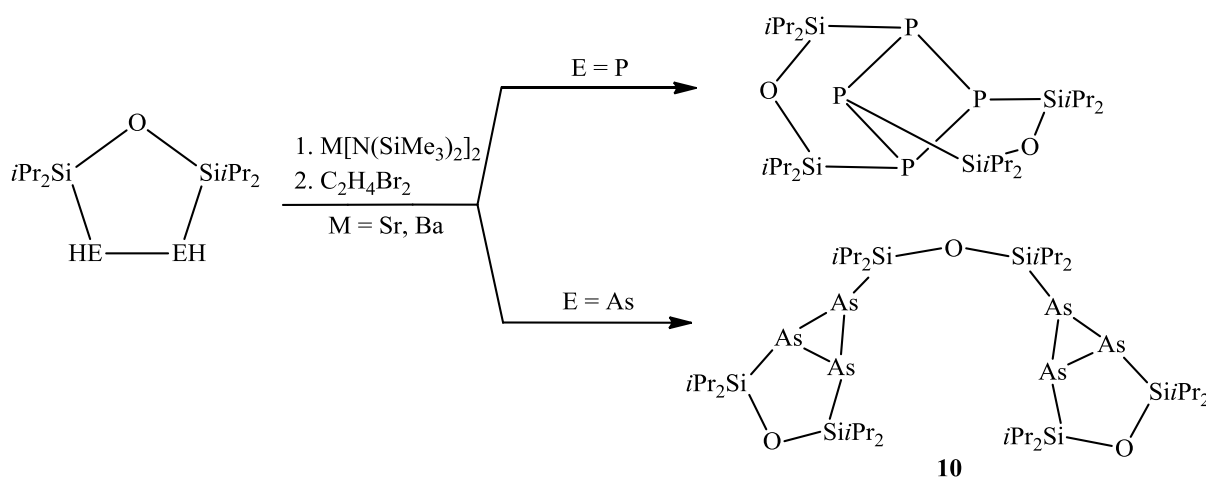
aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieser Verbindung scheiterten weitere Versuche zur genauen Aufklärung dieses Sachverhalts. Im Falle der käfigartigen Arsanylsiloxanverbindung $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ wurde unter diesen Reaktionsbedingungen eine Dimerisierungsreaktion zu $[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ (**7**) beobachtet (Schema 31).



Schema 31: Dimerisierung der käfigartigen Verbindung $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ zu $[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ (**7**).

Im zweiten Teil dieser Arbeit erfolgten zunächst Untersuchungen bezüglich des sterisch anspruchsvollen substituierten Arsanylsiloxans $(\text{HAsSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$. Es gelang, die bicyclische Verbindung von $[\text{As}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2]$ (**9**) durch eine Salzeliminierungsreaktion darzustellen. Die zu **9** analoge Phosphanylsiloxanverbindung wurde bereits zuvor beschrieben, allerdings ist **9** auf einem synthetisch anderen Weg erhalten worden. Ebenfalls ausgehend von der fünfgliedrigen, cyclischen Arsanylsiloxanverbindung $(\text{HAsSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$ konnte durch Deprotonierung und anschließender Oxidationsreaktion mit 1,2-Dibromethan die Verbindung $[\text{As}_6\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_3]$ (**10**) erhalten werden, welche aus zwei As_3 -Cyclen aufgebaut ist und über zwei verschiedenartige Siloxanbrücken verfügt. Diese Siloxanbrücken konnten zudem im ^{29}Si -NMR-Spektrum getrennt identifiziert werden. Die Darstellung von **10** sowie einer Reihe ähnlich substituierter Siloxanverbindungen in dieser und vorangegangenen Arbeiten gab schließlich Anlass, die in der Einleitung ausführlich diskutierten Modelle der Si-O-Bindung anhand der experimentell gewonnenen Daten in Kontext zu setzen und vertiefend zu diskutieren. Der in der Literatur bereits beschriebene Zusammenhang der inversen Proportionalität des Si-O-Si-Siloxanwinkels und der Si-O-Bindungslänge war auch in den hier beschriebenen Verbindungen zu finden und zu bestätigen. *Communis opinio* in der Fachliteratur ist eine

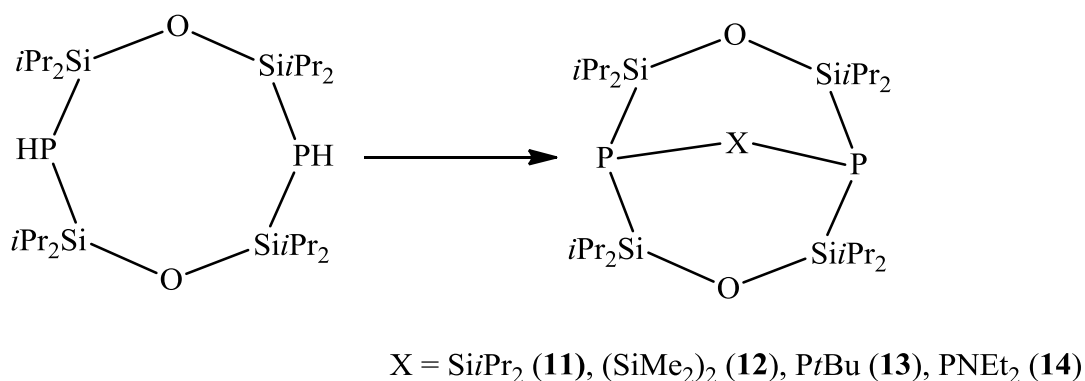
Verringerung der negativen Hyperkonjugation der Si-O-Bindung durch eine Verkleinerung des Siloxanwinkels. Im Rahmen dieser Arbeit ist diese These experimentell um den Befund einer Tieffeldverschiebung des zugehörigen Siliciumsignals im ^{29}Si -NMR-Spektrum erweitert worden. Diese Beobachtung deckt sich mit anderen Befunden und gängiger Bindungsmodelle der Literatur.



Schema 32: Deprotonierung und anschließende Oxidationsreaktion von $(\text{HESi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$ für $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ führen zu zwei verschiedenen Verbindungen bzw. Strukturmotiven.

Neben diesen NMR-spektroskopisch inspirierten Untersuchungen gab das Strukturmotiv von **10** zudem Anlass, einen möglichen Reaktionsmechanismus zu diskutieren, um zum besseren Verständnis zur Entstehung der verschiedenen Produkte, wie sie in Schema 32 gezeigt sind, beizutragen. Denn ausgehend von der phosphoranalogen fünfgliedrigen, cyclischen Siloxanverbindung $(\text{HPSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$ wird unter denselben Reaktionsbedingungen ein gänzlich verschiedenes Strukturmotiv zu dem von **10** erhalten. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit zunächst ein Reaktionsmechanismus der Oxidationsreaktion von $(\text{HPSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}$ zu $\text{P}_4[(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ postuliert und dieser im symbiotischen Wechselspiel experimenteller Befunde und quantenmechanischer Berechnungen gerechtfertigt. Es konnten experimentelle Indizien zur Existenz einer reaktiven Spezies mit einer P-P-Doppelbindung sowie einer zu $\text{P}_4[(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ konstitutionsisomeren Vorläuferspezies erhalten werden. Diese Befunde erfuhren fürderhin mittels quantenmechanischer Berechnungen Verifizierung und der postulierte Reaktionsverlauf konnte energetisch nachgezeichnet werden.

Ein weiterer Teil der Arbeit ist der Verwendung der achtgliedrigen cyclischen Verbindung $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ als Synthon zum Aufbau siloxanstabilsierter Oligophosphane gewidmet. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten einige cyclische und bicyclische Verbindungen der Form $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{X}\}_n]$ mit $n = 1$ für $\text{X} = \text{Si}i\text{Pr}_2$ (**11**), $(\text{SiMe}_2)_2$ (**12**), PtBu (**13**), PNEt_2 (**14**) (Schema 33) sowie mit $n = 2$ für $\text{X} = \text{PPh}t\text{Bu}$ (**15**) erhalten und genauer studiert werden. Die Eignung der cyclischen Siloxanverbindung $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ als ein solches Synthon konnte demonstriert, und damit die Grundlage für weitere, durchaus komplexere Systeme geschaffen werden.

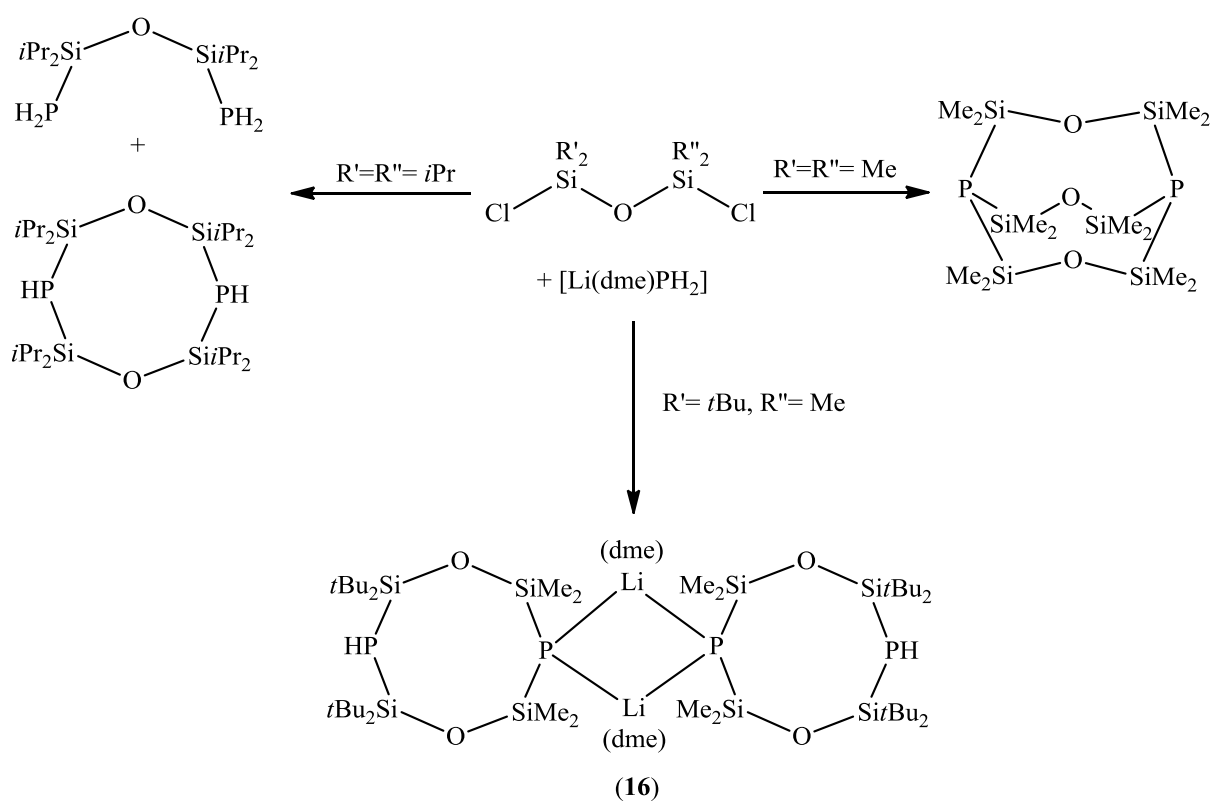


Schema 33: Syntheschema der Verbindungen $[\{\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{X}\}]$.

Durch die Umsetzung der achtgliedrigen, cyclischen Verbindung $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ mit zwei Äquivalenten des tertiären Chlorphosphans $\text{ClPPh}t\text{Bu}$ gelang zudem die Darstellung einer neuartigen Verbindung $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PPh}t\text{Bu}\}_2]$ (**15**), die über zwei chirale Phosphoratome verfügt, welche auch NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Bisher konnte diese Verbindung lediglich als racemisches Gemisch erhalten werden, gelänge aber eine Trennung, so könnte in weiteren Studien diese chirale Verbindung als mehrzähliger chiraler Ligand Anwendung finden.

Im letzten Teil dieser Arbeit ist die Fragestellung nach dem Einfluss des sterischen Anspruches des Siloxanrückgrats auf die Funktionalisierungen mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ aus den vorangegangenen Kapiteln wieder aufgenommen und konsequent weiterverfolgt worden. Neben den bereits bekannten Umsetzungen von $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ mit sterisch weniger anspruchsvollen, methylysubstituierten sowie sterisch anspruchsvolleren, *iso*-propylsubstituierten Disiloxanen, wurde hier nun ein sterisch asymmetrisch abgesättigtes Disiloxan, wie gezeigt in Schema 34, verwendet und mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ umgesetzt. Als Produkt dieser Reaktion wurde ein achtgliedriger Phosphanylsiloxanacyclus erhalten,

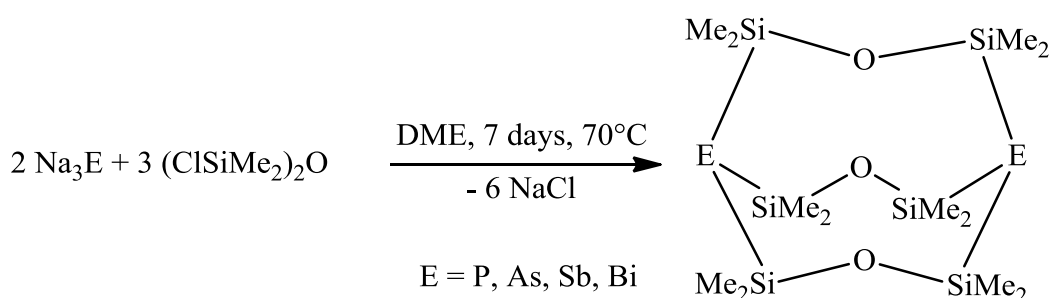
ähnlich dem formalen Kondensationsprodukt $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ (Schema 34, links unten), allerdings als monoanionische Spezies in Form eines Koordinationsdimers mit $\text{Li}(\text{dme})$ als Brückenliganden. Die Phosphanylsiloxancyclen von **16** besitzen zwei verschieden sterisch abgeschirmte Phosphoratome, wobei das sterisch weniger abgeschirmte Phosphoratom aufgrund der basischen Synthesebedingungen in seiner deprotonierten Form erhalten wird. Das Vorliegen dieses asymmetrischen, monoanionischen Cyclophosphanylsiloxans impliziert bereits die Möglichkeit, weitere, unsymmetrische Funktionalisierungen durchzuführen, und könnte die Grundlage für weitere Untersuchungen asymmetrischer Cyclosiloxansysteme darstellen.



Schema 34: Vergleich der erhaltenen Produkte der Reaktionen der Dichlorotetraalkyldisiloxane mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ in Abhängigkeit des sterischen Anspruchs der Alkylsubstituenten des Siloxans.

5 Summary

In the work presented here, it was possible to gain access to the bicyclic siloxane compounds $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ with antimony and bismuth as bridgehead atoms besides the already known compounds with phosphorus and arsenic. To synthesize the compounds $[Sb_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ (**1**) and $[Bi_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ with the heavier homologues however, it was necessary to establish an alternative synthesis strategy to the one used before for the compounds $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ ($E = P, As$) since the starting materials $[Li(dme)EH_2]$ are virtually unavailable for Sb and Bi. Therefore a heterogeneous reaction path was chosen using the insoluble compounds Na_3E ($E = Sb, Bi$) with stoichiometric amounts of the dichlorodisiloxan and heating to reflux for several days. This alternative reaction path was also successfully applied for the lighter homologues P and As and so the usage of the toxic gases PH_3 and AsH_3 was avoided.

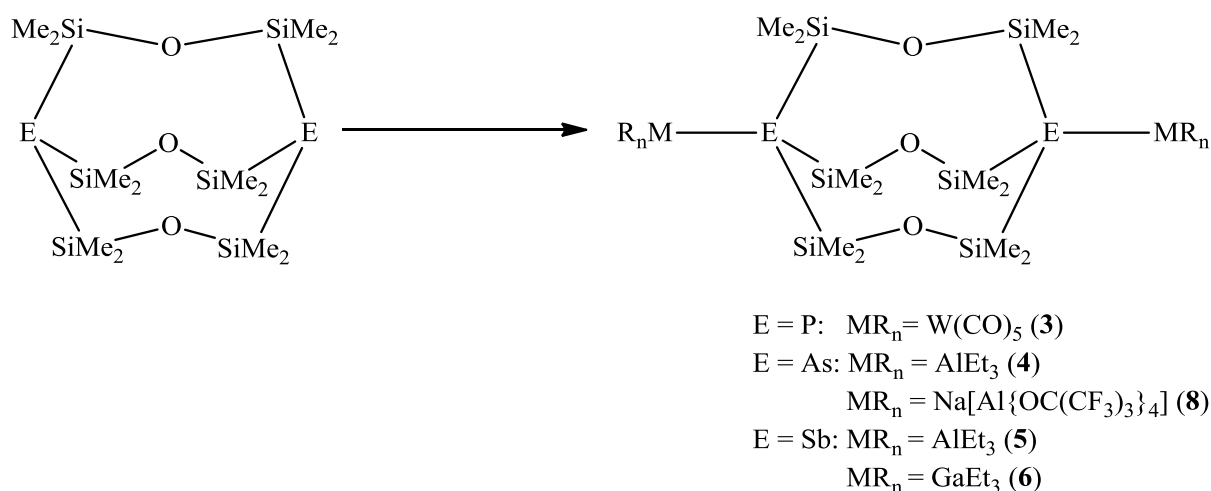


Scheme 35: Synthesis of the bicyclic siloxane compounds $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ with $E = P, As, Sb$ (**1**), Bi (**2**).

Through the synthesis of the whole set of the compounds $[E_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ with $E = P, As, Sb, Bi$ as bridgehead atoms, it was further possible to systematically compare them by their structural and coordination chemistry properties. Structurally noticeable is the converging trend of the Si-E-Si angles to 90° in the series from $E = P$ to Bi, which is caused by the proceeding s-p-orbital separation (inert-pair-effect) towards the heavier elements, as well as by the elongation of the E-Si-bond length that reflects the increasing covalent radii of the elements. Considering some of the structural parameters and their observed changes in the compound series, such as the decreasing Si-E-Si-angles, a slightly reduced LEWIS-basicity of these compounds is discussed within the scope of this

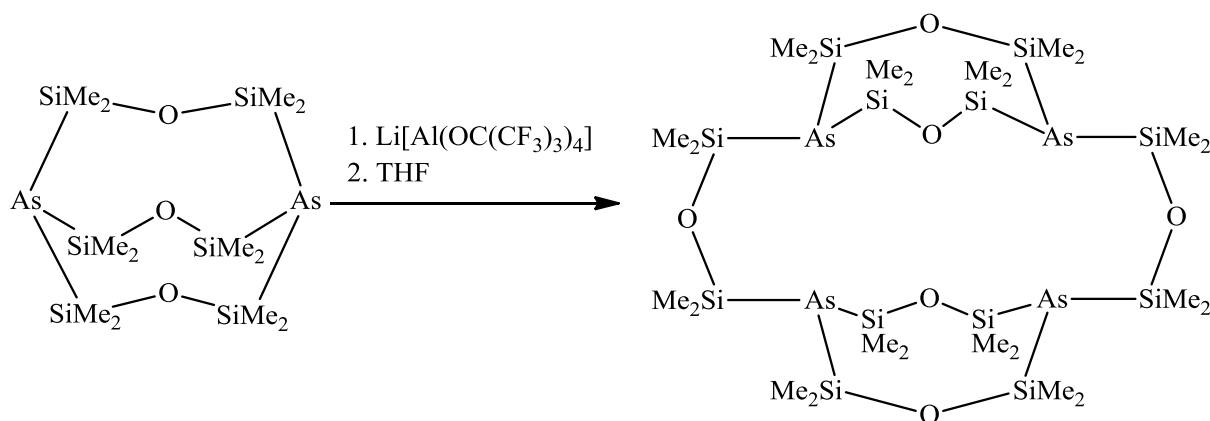
work. This reduced LEWIS-basicity is assumed to be accompanied with a high s-orbital character of the lone pair at E compared to other similar silyl-substituted compounds. A NBO-analysis was able to confirm this assumption revealing a quite high s-orbital character of about 46.6% for the free electron pairs at the phosphorus atoms in $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$.

In preliminary studies, some simple LEWIS-acid-base adducts had been characterized for $\text{E} = \text{P}$, and it was possible now to gain access to similar adducts for $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) with different Lewis-acids (Scheme 36).



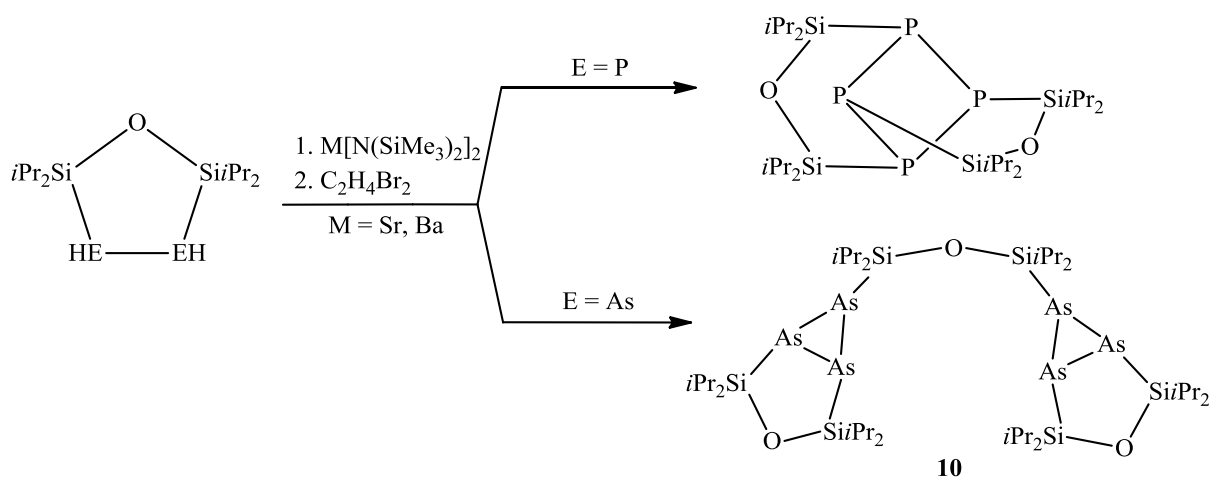
Scheme 36: Synthesis route for LEWIS-acid-base adducts of the cage like compounds $[\text{E}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ with different Lewis-acid metal centres presented in this work.

A structural comparison of the already known and the coordination compounds presented here corroborates the assumption of the reduced LEWIS-basicity, that is confirmed by different structural parameters obtained by the crystallographic analysis and also revealed by the comparison with compounds known from the literature. These assumptions and conclusions meet the expectations that can be gained from similar studies in the literature. Further, it was investigated to get hold of the cage cavities to act as hosts for small cations, similar to the well-known crown ethers or cryptands. It was possible to get evidence of such a host-guest complex for the antimony siloxane cage compound $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (**2**) by NMR-spectroscopic means, but due to the high sensitivity of the compounds, no further clarification of this observation was possible. In the case of the arsenic siloxane cage compound $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$, a dimerization reaction occurred and the dimeric compound $[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ (**7**) was isolated (Scheme 37).



Scheme 37: Molecular structure of the dimeric compound [As₄{(SiMe₂)₂O}₆] (**7**) obtained from the bicyclic compound [As₂{(SiMe₂)₂O}₃].

In the second part of this work, further investigations on the chemistry of sterically more demanding siloxanes were performed. Initially, these studies were focused on the cyclic five-membered siloxane (HAsSiPr₂)₂O, where it was possible to attach a second siloxane unit to obtain the bicyclic, butterfly-like structure [As₂{(SiPr₂)₂O}₂] (**9**) through salt elimination reactions. Also starting from the cyclic five-membered siloxane (HAsSiPr₂)₂O, it was possible to synthesize the compound [As₆{(SiPr₂)₂O}₃] (**10**) by deprotonation and following oxidation reaction. Compound **10** is built by two As₃ triangles that are linked by siloxane bridges. These bridges exhibit two kinds of connectivities because two of them are embedded within a cyclic five-membered ring and one siloxane unit is linking two As₃-triangles in a quite linear manner. These different siloxanes, which are incorporated within one framework, can be distinguished by ²⁹Si-NMR spectroscopy. The synthesis of **10** and the knowledge of other very similar siloxane compounds presented in this work and in previous studies gave reason to discuss those compounds and to put them into context with the nature of the Si-O bond. In all compounds the inverse relationship between the Si-O Si angles and the Si-O bond lengths can be found approving observations made in the literature. A reduction of the negative hyperconjugation is commonly held responsible for this observation. Within the scope of this work, the latter statement was supplemented by the observation of a deshielding effect accompanied with the Si-O-Si angles for the Si nucleus found in the ²⁹Si-NMR spectra. This observation is found to be valid in consideration of similar studies and the established bond models in the literature.

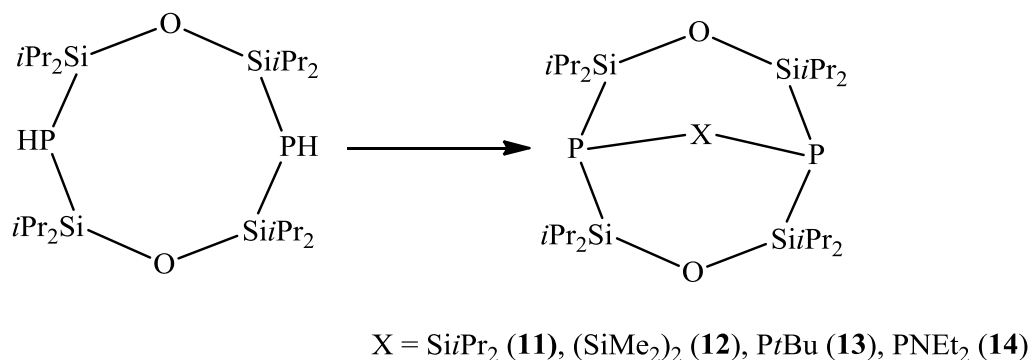


Scheme 38: Deprotonation and subsequent oxidation of the cyclic compounds $(\text{HESiPr}_2)_2\text{O}$ for $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ lead to two different compounds and structural motifs respectively.

Besides these NMR-spectroscopically inspired studies concerning deshielding effects for the siloxane bridges, the structural motif of compound **10** also gave reason to take a closer look at a possible reaction mechanism to understand the reason for the appearance of the different products formed for $\text{E} = \text{P}$ and As , as shown in Scheme 38. As shown there, the cyclic phosphorus compound $(\text{HPSiPr}_2)_2\text{O}$ forms a different product than **10** under the exact same reaction conditions. Hence, an initially postulated reaction mechanism for the reaction of $(\text{HPSiPr}_2)_2\text{O}$ to $\text{P}_4[(\text{SiPr}_2)_2\text{O}]_2$ is discussed and could further be justified by an interplay of experimental indications and quantum mechanical calculations. Experimental indications for the existence of a reactive species with a P-P double bond were proved as well as a constitutional isomeric $\text{P}_4[(\text{SiPr}_2)_2\text{O}]_2$ intermediate species. These experimental evidences for the proposed reaction mechanism leading to the formation of the final $\text{P}_4[(\text{SiPr}_2)_2\text{O}]_2$ species are backed up with quantum chemical calculations. In the context of these calculations, the formation of the framework for $\text{E} = \text{P}$ according to the postulated reaction path could be supported and energetically comprehended.

The application of the eight-membered cyclosiloxane compound $[\text{HP}(\text{SiPr}_2)_2\text{O}]_2$ as synthon for the formation of siloxane stabilized oligophosphane compounds is also part of the work here presented (Scheme 39). In the line of this investigation it was possible to obtain cyclic and bicyclic ring systems with the general formula $[\text{P}_2\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{X}\}_n]$

(with $n = 1$ for $X = \text{Si}i\text{Pr}_2$ (**11**), $(\text{SiMe}_2)_2$ (**12**), PtBu (**13**), PNEt_2 (**14**) (Scheme 39) and with $n = 2$ in the case of $X = \text{PPh}t\text{Bu}$ (**15**)). Therefore, it was possible to prove the ability of the cyclic compound $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ to act as such a synthon and to establish this for a concept to build other, more complex systems.

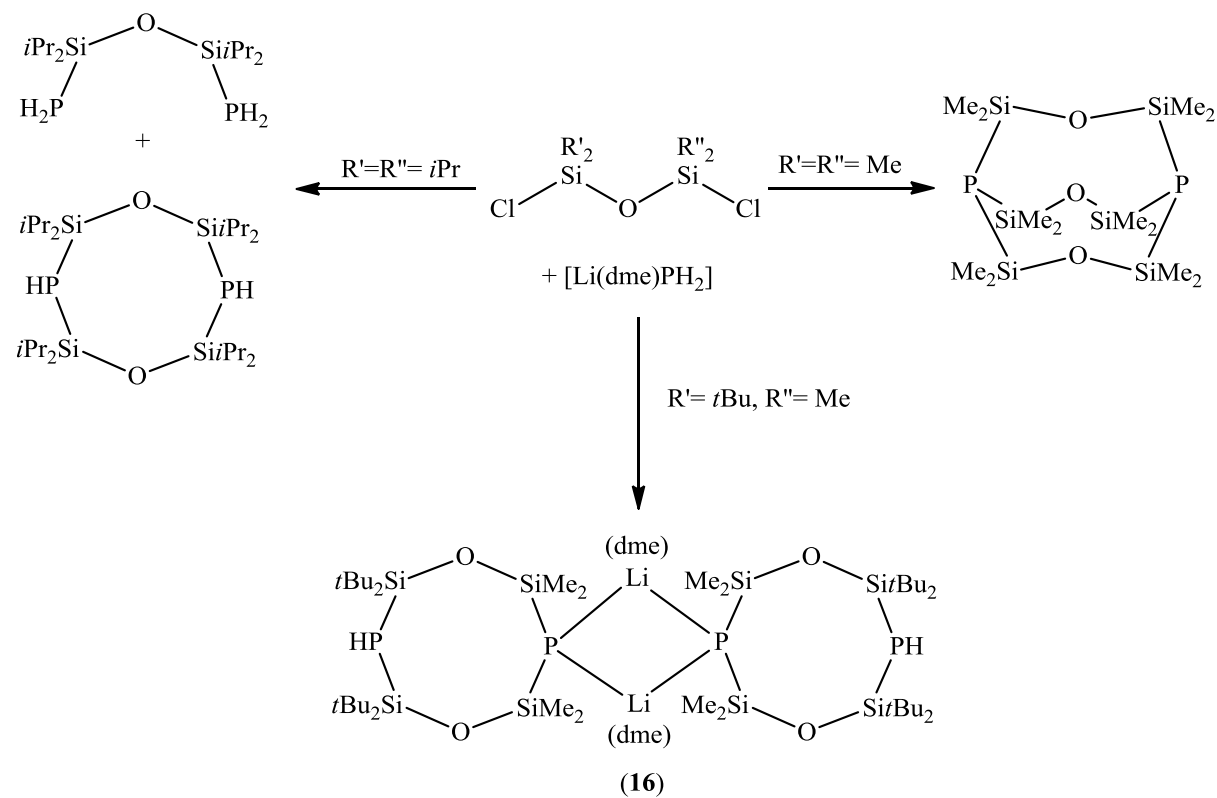


Scheme 39: Synthesis of the compounds $[\{\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{X}\}]$.

Through the reaction of the cyclic compound $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ with two equivalents of the chlorophosphane $\text{ClPPh}t\text{Bu}$, it was possible to obtain the compound $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PPh}t\text{Bu}\}_2]$ (**15**), that possesses two stereocentres that could be identified by NMR spectroscopy. Up to now it was only possible to obtain **15** as a racemic mixture, but by separating it, further studies could involve **15** as a chiral compound and multidentate ligand.

In the last part of the work presented here, the question of the influence of the steric demands of the siloxane on reactions and functionalizations with $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ from the previous sections was resumed and could be pursued consequently. Besides the reactions of $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ with sterically less demanding methyl substituted as well as with sterically more demanding *iso*-propyl substituted disiloxane already described, the focus was now lying on an asymmetrically substituted disiloxanes, as shown in Scheme 40. As a product of this reaction, a cyclic eight-membered siloxane ring was obtained that is quite similar to the compound $[\text{HP}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]_2$ but as a monoanionic species in the form of a coordination dimer with $\text{Li}(\text{dme})$ as bridging ligands. Each phosphanylsiloxane cycle of **16** possesses two different sterically protected phosphorus atoms with the sterically less protected phosphorus atom being deprotonated because of the basic reaction conditions during synthesis. The existence of the asymmetric and monoanionic

phosphanylsiloxane cycle of **16** implies the possibility of further functionalizations that could present the basis for intensive investigations on asymmetric cycloheterosiloxanes.



Scheme 40: Comparison of the products obtained from the reactions of dichloro-tetraalkyldisiloxanes with $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ as a function of the steric demands of the alkyl substituents of the siloxane.

6 Experimenteller Teil

6.1 Arbeitstechniken & analytische Methoden

6.1.1 Arbeitstechniken

Bei den meisten der hier beschriebenen Synthesen und Arbeitsschritten wurde, aufgrund der hohen Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Verbindungen, auf strengsten Luft- und Feuchtigkeitsausschluss geachtet. Hierzu wurden alle Arbeitsschritte unter Argonatmosphäre aus gereinigtem Argon (Reinheitsgrad 5.0, Firma PRAXAIR) und Verwendung von SCHLENK-Schutzgastechiken durchgeführt. Zur Einwaage, Lagerung und Probenvorbereitung für Analysen (u.a. Elementaranalyse, Massenspektrometrie) solcher empfindlicher Verbindungen wurde eine Glove-Box (Typ LABSTAR, M. BRAUN) mit Argonatmosphäre verwendet.

6.1.2 Analytische Methoden

Kernspinresonanzspektroskopie

Die zur Charakterisierung bzw. Überprüfung der Reinheit der verwendeten Edukte oder zu untersuchenden Verbindungen verwendeten Kernspinresonanzspektren wurden an den Geräten DRX 500 und AVANCE 500 (BRUKER) bei 300 K erhalten. Die Messungen wurden in Automation oder durch die Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Multiplizitäten der gefundenen Signale werden wie folgt an entsprechender Stelle angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartet, quint = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, br = verbreitert, sowie $^nJ_{A,B}$ = Kopplungskonstante (mit n = Anzahl der Bindungen zwischen den Kopplungspartnern; A und B = Kopplungspartner).

Die chemische Verschiebung der Signale δ wird in ppm angegeben und relativ zu den internen Standards (siehe Tabelle unten) angegeben. Die Auswertung und Illustration der erhaltenen Spektren wurde mit den Programmen TOPSPIN^[133] und MESTRENOVA^[134] durchgeführt.

Kern	Frequenz	Interner Standard
^1H	500.2 MHz	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^{13}C	125.8 MHz	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^{19}F	376.3 MHz	Cl_3CF (1%) in CDCl_3
^{29}Si	99.4 MHz	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^{31}P	202.4 MHz	H_3PO_4 (1%) in D_2O

Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie

Die Aufnahmen der FT-IR Spektren erfolgten an einem ALPHA-FT-IR-SPEKTROMETER der Firma JENNA-JAMESON-PRODUCTION bzw. einem BRUKER VERTEX 70 Spektrometer. Dabei wurden die Proben an Reinsubstanz oder als Nujol-Verreibung zwischen KBr-Scheiben (wobei die von Nujol überlagerten Banden nicht aufgeführt werden) gemessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte durch die Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg oder wurde in einzelnen Fällen auch selbst durchgeführt. Die Positionen der Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Für die Interpretation der Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, br = verbreitert.

Elementaranalyse

Zur Bestimmung der massenprozentualen Zusammensetzung der Elemente C, H, und N der Verbindungen wurden Mikroelementaranalysen an einem ELEMENTAR VARIO CUBE durch die Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Proben wurden dazu in gepressten Zinntiegeln überführt und vermessen. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent und werden jeweils mit dem theoretisch zu erwartenden Werten verglichen.

Massenspektrometrie

Massenspektrometrische Untersuchungen (ESI, APCI) erfolgten durch die Serviceabteilung der Philipps-Universität Marburg an einem THERMO FISCHER SCIENTIFIC LTQ FT ULTRA der Firma THERMO FISCHER SCIENTIFIC. Dazu wurden die Proben in

einem Probeglas unter Argongas Atmosphäre in absolutiertem Lösungsmittel gelöst. Die massenspektrometrisch detektierten Ionenmassen werden als Verhältnis von Ladung zu Masse (m/z) angegeben und stimmen mit den zu erwartenden Isotopenmustern, sofern nicht anders angegeben, überein.

6.1.3 Verwendete Chemikalien

Zur Verfügung standen die Chemikalien $[\text{Li}\{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}]^{[135]}$, $[\text{Na}\{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}]^{[135]}$, $(\text{HSiMe}_2)_2\text{O}$, $\text{ClCH}(\text{CH}_3)_2$, AlEt_3 , $n\text{BuLi}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, PCl_3 , GaEt_3 , Li , Na , P , As , Sb , Bi , PH_3 , AsH_3 , $\text{Cl}_2\text{Si}i\text{Pr}_2$, $t\text{BuPCl}_2$, $(\text{ClSiMe}_2)_2$, NEt_3 , Cl_3SiH und TCCIRCA Die verwendeten Tris(trimethylsilyl)amide von Ca , Sr und $\text{Ba}^{[136,137]}$, sowie $(\text{H}_2\text{PSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}^{[61]}$, $(\text{HPSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}^{[61]}$, $(\text{HPSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}^{[62]}$, $(\text{H}_2\text{AsSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}^{[34]}$, $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]^{[138]}$, $(\text{HAsSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}^{[34]}$, $[(\text{HAsSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]\text{Sr}(\text{dme})_2^{[34]}$ und $[(\text{AsSi}i\text{Pr}_2)_2\text{O}]\text{Sr}(\text{dme})_2^{[34]}$, $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]^{[59]}$, $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]^{[60]}$, $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]^{[139]}$, $\text{Na}_3\text{P}^{[140]}$, $\text{Na}_3\text{As}^{[140]}$, $\text{Na}_3\text{Sb}^{[140]}$, $\text{Na}_3\text{Bi}^{[140]}$, $\text{Cl}t\text{Bu}_2\text{Si}(\text{H})\text{OSi}(\text{H})\text{Me}_2\text{Cl}^{[129]}$ und $\text{Cl}_2\text{PNEt}_2^{[141]}$ wurden nach Literaturvorschriften bzw. leicht modifiziert dargestellt (siehe Kapitel 6.2). Alle verwendeten Lösungsmittel wurden zunächst gemäß Standardmethoden getrocknet, vor gebrauch frisch destilliert und unter Argon aufbewahrt.

6.2 Darstellung der eingesetzten Ausgangsverbindungen

6.2.1 Darstellung von $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{O}$

Zu einer Lösung aus 80.41 g (0.59 mol) 1,1,3,3- Tetramethyldisiloxan in 600 mL THF werden bei -30°C portionsweise 92.79 g (0.40 mol) TCCA gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch behutsam auf Raumtemperatur gebracht und 12 h lang gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Volumen des erhaltenen Filtrats unter reduziertem Druck stark verringert. Der Rückstand wird bei 200 mbar bei 87°C destilliert und das Produkt $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{O}$ als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 65% (78.75 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 0.30 (s, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 3.8 (s, CH_3).

6.2.2 Darstellung von $(\text{HSiPr}_2)_2\text{O}$

Zu einer Suspension aus 24.30 g (1.00 mol) Magnesiumspähnen in 150 mL Diethylether werden behutsam zunächst 10 mL 2-Chlorpropan zugetropft und vorsichtig erwärmt bis die Reaktion startet. Über einen Zeitraum von 2 h werden dann weitere 100.5 mL des 2-Chlorpropans in 450 mL Diethylether zugegeben, ohne das konstante Sieden der Reaktionslösung zu gefährden. Nach Beendigung der Zugabe des 2-Chlorpropans wird die Reaktionslösung 12 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Es werden weitere 900 mL Diethylether zugegeben und bei 0°C langsam 50.54 mL Trichlorsilan in 500 mL Diethylether über einen Zeitraum von 2.5 h zugetropft und die Reaktionsmischung 3 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf eine Mischung aus 1 Kg Eis mit 300 mL 35%iger HCl gegeben und 1 h lang gerührt, bevor mehrmals mit Diethylether extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden 12 h über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand mit 80 mL Toluol aufgenommen. Die Lösung wird 4 h unter Rückfluss am Wasserabscheider erhitzt. Letztlich wird das Lösungsmittel destillativ entfernt und das Produkt bei 24 mbar, 120°C als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 87% (53.71 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 0.92 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.07 (m, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.50 (m, 2H, SiH, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz).

6.2.3 Darstellung von $(\text{ClSiPr}_2)_2\text{O}$

In eine Lösung von 53.71 g (0.22 mol) $(\text{HSiPr}_2)_2\text{O}$ in 600 mL CHCl_3 wird bei 0°C solange Chlorgas eingeleitet, bis sich die Reaktionslösung grün färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ist das Produkt in ausreichender Reinheit erhalten worden, sodass eine weitere destillative Aufreinigung entfällt. Das Produkt $(\text{ClSiPr}_2)_2\text{O}$ wird als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 98% (67.33 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 1.03 (br, 28H, *i*Pr).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 15.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

6.2.4 Darstellung von $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$

In einem 2-L-Dreihalskolben werden 800 mL Diethylether und 25.9 mL DME (0.25 mol) vorgegeben und auf -40°C gekühlt. Sodann werden behutsam 100 mL (0.25 mol) *n*Butyllithium (2.5 M in *n*Hexan) über einen Zeitraum von 4 h zugetropft, während gleichzeitig PH_3 -Gas in die Lösung eingeleitet wird, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach beendeter Zugabe des *n*Butyllithiums wird in die Lösung weitere 15 min lang PH_3 -Gas eingeleitet, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min lang gerührt. Die auf Raumtemperatur erwärmte Reaktionslösung wird 10 min mit einem starken Argonstrom gespült und filtriert. Der erhaltene weiße Niederschlag wird unter reduziertem Druck getrocknet. Das Produkt $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ wird als weißer Feststoff in einer quantitativen Ausbeute (circa 100%, 32.52 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (THF-d_8): δ [ppm] = -1.26 (d, $^1J_{\text{PH}} = 149$ Hz, 2H, **PH**), 3.32 (s, 6H, **CH₃**, DME), 3.40 (s, 4H, **CH₂**, DME).

^{31}P -NMR (THF-d_8): δ [ppm] = 286.01 (t, $^1J_{\text{PH}} = 149$ Hz).

6.2.5 Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$

Zu einer Suspension von 4.0 g (0.04 mol) Na_3P in 100 mL DME werden 10.6 mL (0.06 mol) des Siloxans $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{O}$ gegeben und das Reaktionsgemisch 7 Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 10 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Das Volumen des erhaltenen Filtrats wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei -12°C wird $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 68% (6.24 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 0.47 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.3$ Hz, 36H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 18.1$ Hz, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -226.2 (s).

6.2.6 Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$

Zu einer Suspension von 4.0 g (0.028 mol) Na_3As in 100 mL DME werden 7.42 mL (0.042 mol) des Siloxans $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{O}$ gegeben, und das Reaktionsgemisch 7 Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 10 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Das Volumen des erhaltenen Filtrats wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei -12°C wird $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 52% (3.99 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 0.52 (s, 36H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.3 (s, CH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 9.3 (s).

Elementaranalyse:

ber.: C 26.36, H 6.64

gef.: C 26.02, H 6.67

6.2.7 Darstellung von $(\text{H}_2\text{PSiPr}_2)_2\text{O}$

In einem 1-L-Dreihalskolben werden 400 mL Diethylether und 12.9 mL DME (0.125 mol) vorgegeben und auf -40°C gekühlt. Sodann werden langsam 50 mL (0.125 mol) *n*Butyllithium (2.5M in *n*Hexan) über einen Zeitraum von 4 h zugetropft, während gleichzeitig PH_3 -Gas in die Lösung eingeleitet wird, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach beendeter Zugabe des *n*Butyllithiums wird in die Lösung weitere 15 min lang PH_3 -Gas eingeleitet, die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min lang gerührt. Die auf Raumtemperatur erwärmte Reaktionslösung wird 10 min mit einem starken Argonstrom gespült. Die Reaktionslösung wird dann auf -20°C gekühlt und behutsam 20 mL $(\text{ClSiPr}_2)_2\text{O}$ (62.52 mmol) in 50 mL Diethylether über einen Zeitraum

von 60 min zugegeben. Danach wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h lang gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 400 mL Pentan aufgenommen. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals mit insgesamt 200 mL Pentan gewaschen. Dann wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird durch Destillation im dynamischen Vakuum (Sdp. 70°C, 10⁻³ mbar) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 62% (12.05 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 1.13 (m, 28H, *i*Pr), 1.32 (d, m, ¹J_{PH} = 185 Hz, ⁵J_{PH} = 0.5 Hz, 4H, *PH*₂).

³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = -260.5 (t, ¹J_{PH} = 185 Hz).

6.2.8 Darstellung von (HPSiPr₂)₂O

Zu einer Lösung von 8.63 g (15.62 mmol) Sr[N(SiMe₃)₂(thf)]₂ in 500 mL THF wird bei -78°C eine Lösung von 5 mL (15.62 mmol) (H₂PSiPr₂)₂O in 20 mL THF zugegeben und die Reaktionslösung weitere 30 min lang gerührt. Daraufhin wird eine Lösung von 1.35 mL (15.62 mmol) C₂H₄Br₂ in 20 mL THF sehr behutsam zugegeben und nach 30 min langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 12 h Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand in 100 mL Pentan aufgenommen. Nach dem Filtrieren des Niederschlags wird zwei Mal mit je 50 mL Pentan gewaschen und das Volumen des Filtrats unter verminderten Druck stark reduziert. Das Produkt wird durch Destillation im dynamischen Vakuum (Sdp. 70°C, 10⁻³ mbar) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 53% (2.54 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = 1.03 (m, 28H, *i*Pr), 1.26 (m, ¹J_{PP} = 175.7 Hz, ³J_{HH} = 17.0 Hz, ¹J_{PH} = 191.1 Hz, ²J_{PH'} = 21.0 Hz, 2H, *PH*).

³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm] = -228.3 (m, ¹J_{PP} = 175.7 Hz, ³J_{HH} = 17.0 Hz, ¹J_{PH} = 191.1 Hz, ²J_{PH'} = 21.0 Hz).

6.2.9 Darstellung von $\text{HSi}t\text{Bu}_2\text{OH}$

Unter starkem Rühren werden 10 mL $\text{HSi}t\text{Bu}_2\text{Cl}$ (49.45 mmol) behutsam in ein Gemisch aus 100 mL Wasser und 6.67 mL NEt_3 (49.45 mmol) gegeben und 4 h lang gerührt. Das Produkt wird aus dem Reaktionsgemisch durch Extraktion mit Et_2O isoliert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weißer, kristalliner Feststoff in quantitativer Ausbeute (7.93 g, 100%) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 1.01 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.20 (s br, 1H, SiOH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 20.0 (s, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$), 27.8 (s, $\text{HSi}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 12.7 (s).

6.2.10 Darstellung von $\text{HSi}t\text{Bu}_2\text{OSiMe}_2\text{H}$

Zu einer Lösung von 7.93 g $\text{HSi}t\text{Bu}_2\text{OH}$ (49.45 mmol) in 200 mL THF werden bei 0°C 19.8 mL einer 2.5 M $n\text{BuLi}$ -Lösung behutsam gegeben und weitere zwei Stunden lang gerührt. Sodann werden 5.4 mL HSiMe_2Cl unter starkem Rühren bei 0°C langsam zugegeben. Nach 12 h Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 100 mL Pentan aufgenommen. Nach dem Filtrieren des Niederschlags wird zwei Mal mit je 50 mL Pentan gewaschen und das Volumen des Filtrats unter vermindertem Druck stark reduziert. Das Produkt wird durch Destillation im dynamischen Vakuum (Sdp. 90°C , 30 mbar) als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 67% (7.24 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 6H, CH_3), 1.03 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.26 (s, 1H, $\text{HSi}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 5.02 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, 1H, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.7 (s, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$), 19.7 (s, $\text{HSi}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 27.3 (s, $\text{HSi}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -4.2 (s), 6.2 (s).

6.2.11 Darstellung von $\text{ClSi}t\text{Bu}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl}$

Zu einer Lösung aus 7.24 g (33.13 mmol) 1,1-Ditertbutyl-3,3-dimethyldisiloxan in 600 mL THF werden bei -30°C portionsweise 5.13 g (22.01 mmol) TCCA gegeben. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht und weitere 12 h lang gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Volumen des erhaltenen Filtrats unter reduziertem Druck stark verringert. Der Rückstand wird im dynamischen Vakuum (Sdp. 70°C , 10^{-3} mbar) destilliert und das Produkt als farblose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 45% (4.28 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 0.36 (s, 6H, CH_3), 1.05 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 3.4 (s, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$), 22.1 (s, $\text{HSi}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 26.5 (s, $\text{HSi}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 6.1 (s), 7.2 (s).

6.3 Darstellung bicyclischer, siloxanverbrückte, Pnikogenverbindungen

6.3.1 Darstellung von $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (**1**)

Zu einer Suspension von 3.8 g (0.02 mol) Na_3Sb in 100 mL DME werden 5.9 mL (0.03 mol) des Siloxans $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{O}$ gegeben und das Reaktionsgemisch 7 Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 10 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Das Volumen des erhaltenen Filtrats wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei -12°C wird Verbindung **1** in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 49% (3.17 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 0.59 (s, 36H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 9.5 (s, CH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 4.9 (s).

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 640 (12) $[M]^+$, 341 (8) $[Sb(SiMe_3)_3]^+$, 267 (7) $[Sb(SiMe_3)_2]^+$, 221 (38) $[Me_2SiOSiMe_2OSiMe_3]^+$, 207 (28) $[Me_2SiOSiMe_2OSiHMe_2]^+$, 147 (62) $[SiMe_2OSiMe_3]^+$, 73 (100) $[SiMe_3]^+$.

IR [cm^{-1}]: 2947 (w), 2889 (w), 1578 (vw), 1392 (vw), 1247 (s), 1043 (br), 796 (s), 775 (s), 673 (s), 531(m).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{12}H_{36}O_3Sb_2Si_6$: **C** 22.50, **H** 5.67.

gef. [%] für $C_{12}H_{36}O_3Sb_2Si_6$: **C** 22.49, **H** 5.70.

6.3.2 Darstellung von $[Bi_2\{(SiMe_2)_2O\}_3]$ (**2**)

Zu einer Suspension von 5.7 g (0.02 mol) Na_3Bi in 10 mL DME werden 5.9 mL (0.03 mol) des Siloxans $(ClSiMe_2)_2O$ gegeben und das Reaktionsgemisch 7 Tage lang unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 10 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Das Volumen des erhaltenen Filtrats wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei $-12^\circ C$ wird Verbindung **2** in Form farbloser, rechteckiger Kristalle in einer Ausbeute von 18% (1.48 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.76 (s, 36H, CH_3).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 12.4 (s, CH_3).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -21.7 (s).

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 814 $[M^+]$ (22), 608 $[M^+ - Bi]$ (7), 476 $[Bi(SiMe_2OSiMe_2)_2]^+$ (8), 341 $[Bi(SiMe_2OSiMe_2)]^+$ (4), 190 $[SiMeOSiMe_2OSiMe_2]^+$ (54), 147 $[SiMe_2OSiMe_3]^+$ (139), 73 $[SiMe_3]^+$ (100).

IR [cm^{-1}]: 2944 (w), 2886 (w), 1567 (vw), 1390 (vw), 1245 (m), 1062 (br), 1033 (br), 833 (s), 791 (s), 669 (s), 530 (m).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{12}H_{36}O_3Bi_2Si_6$: **C** 17.69, **H** 4.45.

gef. [%] für $C_{12}H_{36}O_3Bi_2Si_6$: **C** 17.63, **H** 4.56.

6.3.3 Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**3**)

Zu einer Lösung von 0.31 g (0.67 mmol) $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ in 24 mL THF werden bei 0°C 50 mL einer 0.027 M Lösung (1.35 mmol) von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ in THF gegeben, und das Reaktionsgemisch 24 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Volumen des Reaktionsgemisches wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei -12 °C wird Verbindung **3** in Form gelber, stäbchenförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 24% (0.21 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.37 (d, $^3J_{\text{PH}} = 4.5$ Hz, 36H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 5.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 15.7$ Hz, CH_3), 195.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz, CO_{trans}), 197.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, CO_{cis}).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 12.9 (d, $^1J_{\text{PSi}} = 18.4$ Hz).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -186.3 (s).

IR [cm^{-1}]: 2962 (w), 2062 (w), 1890 (br), 1257 (m), 1065 (s), 1014 (s), 789 (vs), 686 (m), 599 (m), 576 (m), 545 (m), 447 (m), 405 (m).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_{13}\text{P}_2\text{Si}_6\text{W}_2$: C 23.88, H 3.28.

gef. [%] für $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{O}_{13}\text{P}_2\text{Si}_6\text{W}_2$: C 24.22, H 3.59.

6.3.4 Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (**4**)

Zu einer Lösung von 0.44 g (0.8 mmol) $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ in 10 mL Heptan werden bei 0°C 0.22 mL (1.6 mmol) AlEt_3 gegeben, und das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Volumen des Reaktionsgemisches wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei -12°C wird Verbindung **4** in Form farbloser, stäbchenförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 50% (0.31 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.30 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 0.45 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.45 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 18H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 2.9 (s, CH_2CH_3), 6.8 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 10.7 (s, CH_2CH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 10.2 (s).

IR [cm^{-1}]: 2927 (vw), 2890 (vw), 2854 (w), 1404 (vw), 1253 (m), 1065 (m), 979 (w), 944 (w), 801 (s), 687 (m), 648 (m), 619 (m), 544 (m).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_3\text{As}_2\text{Al}_2\text{Si}_6$: **C** 37.19, **H** 8.58.

gef. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_3\text{As}_2\text{Al}_2\text{Si}_6$: **C** 36.94, **H** 8.32.

6.3.5 Darstellung von $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$ (5**)**

Zu einer Lösung von 0.25 g (0.39 mmol) $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ in 10 mL Heptan werden bei 0°C 0.78 mL (0.78 mmol) einer 1 M Lösung von AlEt_3 in Hexan gegeben und das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Volumen des Reaktionsgemisches wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei -12°C wird Verbindung **5** in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 36% (0.12 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.35 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 0.53 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 18H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 3.0 (s, CH_2CH_3), 8.6 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 10.6 (s, CH_2CH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 5.9 (s).

IR [cm^{-1}]: 2945 (vw), 2887 (vw), 1568 (vw), 1392 (vw), 1246 (m), 1067 (br), 796 (s), 774 (s), 672 (m), 531 (m).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_3\text{Sb}_2\text{Al}_2\text{Si}_6$: **C** 33.18, **H** 7.66.

gef. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_3\text{Sb}_2\text{Al}_2\text{Si}_6$: **C** 33.40, **H** 7.52.

6.3.6 Darstellung von $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{GaEt}_3]_2$ (6**)**

Zu einer Lösung von 0.20 g (0.31 mmol) $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ in 10 mL Heptan werden bei 0°C 0.09 mL (0.63 mmol) GaEt_3 gegeben und das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Volumen des Reaktionsgemisches wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei -12°C wird Verbindung **6** in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 64% (0.19 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.57 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.66 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 12H, CH_2CH_3), 1.35 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 18H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 6.6 (s, CH_2CH_3), 9.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 11.2 (s, CH_2CH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 7.3 (s).

IR [cm^{-1}]: 2945 (vw), 2887 (vw), 1246 (w), 1068 (m), 1034 (m), 793 (s), 772 (s), 670 (s), 531 (m).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_3\text{Sb}_2\text{Ga}_2\text{Si}_6$: **C** 30.21, **H** 6.97.

gef. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_3\text{Sb}_2\text{Ga}_2\text{Si}_6$: **C** 29.27, **H** 6.46.

6.3.7 Darstellung von $[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$ (7)

Zu einer Lösung von 0.453 g (0.83 mmol) $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ in 5 mL Benzol wird eine Lösung von 0.808 g (0.83 mmol) $[\text{Li}\{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}]$ in 5 mL Benzotrifluorid gegeben und das Reaktionsgemisch 90 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe weniger Tropfen THF wird das Reaktionsgemisch einen Tag lang gerührt und dann bei -6°C gelagert. Es werden farblose Kristalle von Verbindung **7** in einer Ausbeute von 13% (0.126 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.20 (s, 24H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.48 (s, 24H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 7.9 (s), 13.6 (s).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{O}_4\text{As}_4\text{Si}_{12}$: **C** 26.36, **H** 6.64.

gef. [%] für $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_3\text{As}_4\text{Si}_{12}$: **C** 26.07, **H** 6.57.

6.3.8 Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{Na}\{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}]_2$ (8)

Zu einer Lösung von 0.2 g (0.36 mmol) $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ in 5 mL Benzol wird eine Lösung von 0.362 g (0.36 mmol) $[\text{Na}\{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}]$ in 5 mL Benzotrifluorid gegeben, und das Reaktionsgemisch 10 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann bei -6°C gelagert und es werden farblose, stäbchenförmige Kristalle von Verbindung **8** in einer Ausbeute von 19% (0.176 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 0.52 (s, 36H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 7.7 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 121.4 (q, $^1J_{\text{FH}} = 291.8$ Hz, $\text{OC}(\text{CF}_3)_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 9.0 (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -75.3 (s).

IR [cm^{-1}]: 2944 (vw), 1354 (vw), 1242 (vs), 1203 (s), 1172 (m), 1087 (m), 971 (s), 803 (s), 744 (s), 726 (s), 686 (m), 572 (w), 536 (m), 467 (w), 434 (w).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{Al}_2\text{As}_2\text{F}_{72}\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{Si}_6$: **C** 20.91, **H** 1.44.

gef. [%] für $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{Al}_2\text{As}_2\text{F}_{72}\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{Si}_6$: **C** 20.74, **H** 1.32.

6.4 Siloxanverbrückte Pnikogenverbindungen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten

6.4.1 Darstellung von $[\text{As}_2\{(\text{Si}^i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2]$ (**9**)

Zu einer Lösung von 0.398 g (0.60 mmol) $[\{(\text{HAsSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}\text{Sr}(\text{dme})_2]$ in 15 mL DME werden bei 0°C 0.24 mL (0.75 mmol) $(\text{ClSi}^i\text{Pr}_2)_2\text{O}$ gegeben, und das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 10 mL Heptan aufgenommen und filtriert. Das Volumen des erhaltenen Filtrats wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei -12°C wird Verbindung **9** in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 25% (0.07 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 18H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.28 (m, 30H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.36 (hep, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 18.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.9 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 32.3 (s).

MS (APCI, 70 eV) m/z (%): 397.2 $[\text{O}(\text{AsSi}^i\text{Pr}_2)_2]^+$ (45), 307.1 $[\text{AsSi}^i\text{Pr}_2\text{OSiAs}]^+$ (26), 275.3 $[(\text{AsSi}^i\text{Pr}_2\text{OSiAs})^+-2\text{Me}]$ (67), 73 $[\text{SiMe}_3]^+$ (100).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{24}H_{56}O_2As_2Si_4$: **C** 45.12, **H** 8.83.

gef. [%] für $C_{24}H_{56}O_2As_2Si_4$: **C** 44.56, **H** 8.72.

6.4.2 Darstellung von $As_6\{(SiPr_2)_2O\}_3$ (10)

Zu einer Lösung von 0.32 g (0.48 mmol) $[(AsSiPr_2)_2O]Sr(dme)_2$ in 10 mL DME werden bei 0°C 0.1 mL (1.12 mmol) CH_3Br gegeben und das Reaktionsgemisch 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 10 mL Pentan aufgenommen und filtriert. Das Volumen des erhaltenen Filtrats wird unter vermindertem Druck stark reduziert. Bei -12°C wird Verbindung **9** in Form farbloser, stäbchenförmiger, Kristalle in einer Ausbeute von 80% (0.151 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 1.10 (m, 4H, $CH(CH_3)_2$), 1.18 (m, 24H, $CH(CH_3)_2$), 1.29 (m, 24H, $CH(CH_3)_2$), 1.32 (m, 24H, $CH(CH_3)_2$), 1.41 (m, 8H, $CH(CH_3)_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 17.8 (s, $CH(CH_3)_2$), 17.9 (s, $CH(CH_3)_2$), 18.5 (s, $CH(CH_3)_2$), 18.7 (s, $CH(CH_3)_2$), 18.8 (s, $CH(CH_3)_2$), 19.3 (s, $CH(CH_3)_2$), 19.4 (s, $CH(CH_3)_2$), 19.5 (s, $CH(CH_3)_2$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 16.3 (s), 38.0 (s).

MS (APCI, 70 eV) m/z (%): 659.3 $[O(AsSiPr_2)_2(AsSiPr_2OSiCHCH_3)]^+$, 599.2 $[O(AsSiPr_2)_2(AsSiPr_2O)]^+$ (61), 585.3 $[O(AsSiPr_2)_2(AsSiPr_2)]^+$ (48), 509.3 $[O(AsSiPr_2)_2(AsSiCH)]^+$ (31), 397.2 $[O(AsSiPr_2)_2]^+$ (12), 307.1 $[AsSiPr_2OSiAs]^+$ (28), 275.3 $[AsSiPr_2OSiAs]^+ - 2 Me$ (12), 73 (100) $[SiMe_3]^+$.

Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{36}H_{84}O_3As_6Si_6$: **C** 36.55, **H** 7.16.

gef. [%] für $C_{36}H_{84}O_3As_6Si_6$: **C** 36.45, **H** 7.08.

6.4.3 Nachweisreaktion einer reaktiven Spezies (IIa/IIb) (siehe Kapitel 3.3.3)

Zu einem Gemisch aus 0.02 mL $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ in 10 mL 2,3-Dimethylbutadien wird bei -50°C eine Lösung von $[(\text{PSiPr}_2)_2\text{O}]\text{Sr}(\text{dme})_2$ in 10 mL 2,3-Dimethylbutadien sehr behutsam zugegeben und die Reaktion weitere zwei Stunden lang bei -50°C gerührt. Nach 12 h Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand in 20 mL Pentan aufgenommen. Nach dem Filtrieren des Niederschlags wird zwei Mal mit je 10 mL Pentan gewaschen und das Volumen des Filtrats unter vermindertem Druck stark reduziert. Es gelang nicht an dieser Stelle einen Reinstoff zu isolieren, jedoch deuten NMR-spektroskopische Untersuchungen den Erhalt des gewünschten Produktes an (genaue Diskussion siehe Kapitel 3.3.3).

Spektroskopische Daten:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -133.9 (s).

^{31}P -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -133.9 (m).

6.5 Synthese siloxanstabilsierter Oligophosphane auf Basis von $[\text{HP}(\text{SiPr}_2)_2\text{O}]_2$

6.5.1 Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{SiPr}_2\}]$ (11)

Zu einer Lösung von 0.33 g (0.59 mmol) $[\text{HP}\{\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}]_2$ in 15 mL THF werden bei -79°C 0.62 mL (0.99 mmol) $n\text{BuLi}$ (1.6 M in $n\text{Hexan}$) zugegeben, die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min lang gerührt. Es werden weitere 25 mL THF zugegeben und die Reaktionslösung auf -78°C gekühlt. Dann werden 0.1 g Cl_2SiPr_2 (0.5 mmol) in 25 mL THF langsam zu der Reaktionslösung gegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 10 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Bei -12°C wird Verbindung **11** in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 67% (0.263 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.22-1.23 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.31-1.33 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39-1.40 (m, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51-1.57 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 18.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.4 (pseudo-t, $^3J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.74 (pseudo-t, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.0 (t, $^2J_{\text{CP}} = 10.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.5 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 3.8$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 27.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 12.4 (dd, $^1J_{\text{SiP}} = 53$ Hz, $^3J_{\text{SiP}} = 2.6$ Hz, $(\text{O})\text{Si}(\text{Pr})_2\text{P}$), 22.9 (t, $^1J_{\text{SiP}} = 50.5$ Hz, $\text{Si}(\text{Pr})_2$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -274.8 (s).

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 665.37 $[\text{M}]^+$ (100), 635.5 $[\text{M}-(\text{CH}_3)_2]^+$ (12). 389.4 $[(\text{Si}(\text{Pr})_2\text{O}(\text{Si}(\text{Pr})_2\text{P}(\text{Si}(\text{Pr})_2))]^+$ (27).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{30}\text{H}_{70}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_5$: **C** 54.16, **H** 10.61.

gef. [%] für $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_6$: **C** 53.14, **H** 10.30.

6.5.2 Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{Si}(\text{Pr})_2)_2\text{O}\}]_2[\text{Si}_2\text{Me}_4]$ (12)

Zu einer Lösung von 0.34 g (0.61 mmol) $[\text{HP}\{\text{Si}(\text{Pr})_2\text{O}\}]_2$ in 10 mL THF werden bei -79°C 0.77 mL (1.23 mmol) $n\text{BuLi}$ (1.6 M in $n\text{Hexan}$) zugegeben, die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min lang gerührt. Es werden weitere 25 mL THF zugegeben und die Reaktionslösung auf -78°C gekühlt. Dann werden 0.12 mL $(\text{ClSiMe}_2)_2$ (0.61 mmol) in 25 mL THF langsam zu der Reaktionslösung gegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 8 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Bei -12°C wird Verbindung **12** in Form farbloser, rhomboedrischer Kristalle in einer Ausbeute von 52% (0.207 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 0.50 (d, $^3J_{\text{PH}} = 6.3$ Hz, 12H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.47 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (C_6D_6): δ [ppm] = 2.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 15.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 14.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.9 (dd, $^3J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 3.6$ Hz, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 19.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.8 (d, $^3J_{\text{CP}} = 16.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 32.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -15.3 (dd, $^1J_{\text{SiP}} = 36$ Hz, $^2J_{\text{SiP}} = 3.8$ Hz, SiMe_2), 13.1 (d, $^1J_{\text{SiP}} = 44.8$ Hz, SiPr_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -255.8 (s).

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 667.4 $[\text{M}]^+$ (100), 537.5 [$\{(\text{SiPr}_2)\text{O}(\text{SiPr}_2)\text{P}(\text{SiPr}_2)\text{O}\}-\{(\text{SiMe}_2)_2\}$] (5).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_6$: **C** 50.04, **H** 10.27.

gef. [%] für $\text{C}_{28}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_6$: **C** 48.9, **H** 9.50.

6.5.3 Darstellung von $[\text{P}_2\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PtBu}\}]$ (13**)**

Zu einer Lösung von 0.31 g (0.56 mmol) $[\text{HP}\{\text{SiPr}_2\}_2\text{O}]_2$ in 10 mL THF werden bei -79°C 0.7 mL (1.12 mmol) $n\text{BuLi}$ (1.6 M in $n\text{Hexan}$) zugegeben, die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min lang gerührt. Bei -78°C werden 0.092 g $t\text{BuPCl}_2$ (0.56 mmol) in 25 mL THF langsam zu der Reaktionslösung gegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 3 mL Heptan aufgenommen und filtriert. Bei -12°C wird Verbindung **13** in Form farbloser, hexagonal prismatischer Kristalle in einer Ausbeute von 45% (0.161 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

^1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.43 (d, $^3J_{\text{PH}} = 14.3$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.77 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{Hz}$, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 14.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 18.7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 31.5 (dt, $^1J_{\text{CP}} = 16.4$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 5.8$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.6 (dt, $^2J_{\text{CP}} = 33.0$ Hz, $^3J_{\text{CP}} = 3.0$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 12.1 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -230.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 372.1$ Hz), -29.6 (t, $^1J_{\text{PP}} = 372.1$ Hz).

^{31}P -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = -230.4 (d, $^1J_{\text{PP}} = 372.1$ Hz), -29.6 (tm, $^1J_{\text{PP}} = 372.1$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 14.3$ Hz).

MS (EI, 70 eV) m/z (%): 639.4 $[M]^+$ (100), 581.4 $[M-tBu]^+$ (8), 389.4 $[(SiPr_2)O(SiPr_2)P(SiPr_2)]^+$ (12), 349.4 $[P(SiPr_2)O(SiPr_2)P + 1 iPr]^+$ (5), 306.4 $[P(SiPr_2)O(SiPr_2)P]^+$ (6).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{28}H_{65}O_2P_3Si_4$: **C** 52.62, **H** 10.25.

gef. [%] für $C_{28}H_{65}O_2P_3Si_4$: **C** 51.28, **H** 10.06.

6.5.4 Darstellung von $[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{PNEt_2\}]$ (14)

Zu einer Lösung von 0.31 g (0.56 mmol) $[HP\{SiPr_2\}_2O]_2$ in 10 mL THF werden bei $-79^\circ C$ 0.7 mL (1.12 mmol) $nBuLi$ (1.6 M in $nHexan$) zugegeben, die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min lang gerührt. Bei $-78^\circ C$ werden 0.097 g (0.56 mmol) Cl_2PNEt_2 in 25 mL THF langsam zu der Reaktionslösung gegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 3 mL Heptan aufgenommen und filtriert. Bei $-12^\circ C$ wird Verbindung **14** in Form gelber, stäbchenförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 74% (0.27 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 1.09 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, 6H, $PN(CH_2CH_3)_2$), 1.16 (m, 12H, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 1.29 (m, 12H, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 1.32-1.45 (m, 24H, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 8H, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 3.13 (dq, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz, $^3J_{PH} = 11.9$ Hz, 4H, $PN(CH_2CH_3)_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 14.1 (d, $^2J_{CP} = 4.0$ Hz, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 18.6 (s, $Si(CH(CH_3)_2)_2$), 30.2 (s, $PN(CH_2CH_3)_2$), 47.2 (m, $PN(CH_2CH_3)_2$).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 14.2 (s).

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 58.2 (t, $^1J_{PP} = 393.9$ Hz, $-P_2PNEt_2$), -195.5 (d, $^1J_{PP} = 393.9$ Hz, $-P_2PNEt_2$).

^{31}P -NMR (C_6D_6): δ [ppm] = 58.2 (tquint, $^1J_{PP} = 393.9$ Hz, $^3J_{HP} = 11.9$ Hz, $-P_2PNEt_2$), -195.5 (d, $^1J_{PP} = 393.9$ Hz, $-P_2PNEt_2$).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $C_{28}H_{66}NO_2P_3Si_4$: **N** 2.14, **C** 51.41, **H** 10.17.

gef. [%] für $C_{28}H_{66}NO_2P_3Si_4$: **N** 2.23, **C** 51.24, **H** 10.70.

6.5.5 Darstellung von $[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{PPh_tBu\}_2]$ (**15**)

Zu einer Lösung von 0.31 g (0.56 mmol) $[HP\{SiPr_2\}_2O]_2$ in 10 mL THF werden bei -79°C 0.7 mL (1.12 mmol) $n\text{BuLi}$ (1.6 M in $n\text{Hexan}$) zugegeben, die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 30 min lang gerührt. Bei -78°C werden 0.225 g $t\text{BuPhPCl}$ (1.12 mmol) in 25 mL THF langsam zu der Reaktionslösung gegeben. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 3 mL Pentan aufgenommen und filtriert. Bei -12°C wird Verbindung **15** in Form farbloser, stäbchenförmiger Kristalle in einer Ausbeute von 50% (0.249 g) erhalten.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 1.10-1.45 (m, 56H, $i\text{Pr}$ sowie 18H, $t\text{Bu}$), 6.98-7.10 (m, 4H, *Ph*), 7.25-7.45 (m, 6H, *Ph*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 18.6 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.0 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.4 (pseudo-t, $^3J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.74 (pseudo-t, $^3J_{\text{CP}} = 4.8$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.4$ Hz, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 116.2 (s, *para-C*), 124.1 (*meta-C*), 135.6 (m, *ortho-C*), 162.8 (m, *ipso-C*).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 12.5 (s).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -208.0 (d, $^1J_{\text{PP}} = 367.6$ Hz, $(\text{Si-O})_2\text{-P}$), 7.8 (d, $^1J_{\text{PP}} = 367.6$ Hz, *PPh_tBu*).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4$: C 59.96, H 9.61.

gef. [%] für $\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4$: C 58.72, H 8.83.

6.6 Untersuchungen zum Einfluss des sterischen Anspruchs der organischen Substituenten bei der Darstellung siloxanverbrückter Pnikogenverbindungen

6.6.1 Darstellung von $[\{HP(Si^tBu_2)_2O\}\{P(SiMe_2)_2O\}\{Li(thf)_3\}]$ (**16**) und $[\{HP(Si^tBu_2)_2O\}\{P(SiMe_2)_2O\}\{Li(dme)_2\}]_2$ (**17**)

Zu einer Suspension von 1.81 g (13.9 mmol) $[Li(dme)PH_2]$ in 50 mL THF werden bei 0°C 2.00 g (6.69 mmol) $\text{ClSi}^t\text{Bu}_2\text{OSiMe}_2\text{Cl}$ gegeben und die Lösung 12 h lang gerührt.

Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit 10 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Bei -12°C wird Verbindung **16** in Form farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 34% (1.35 g) erhalten. Des Weiteren wird durch Umkristallisation des zuvor unlöslichen Rückstandes aus DME Verbindung **17** in Form farbloser Kristalle erhalten. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindungen wurde zur Aufnahme der NMR-Spektren einige Tropfen THF bzw. DME zur Probe gegeben, die Lösungsmittelbanden sind daher nicht in der Spektroskopie aufgeführt.

Spektroskopische Daten:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 0.45 (d, $^3J_{\text{PH}} = 5.5$ Hz, 6H, CH_3), 1.12 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 3.4 (s, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2$), 22.1 (s, $\text{HSi}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$), 26.5 (s, $\text{HSi}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2$).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 8.0 (d, $^1J_{\text{PSi}} = 25.2$ Hz), 19.2 (d, $^1J_{\text{PSi}} = 47.3$ Hz),

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -270.5 (s, PH), -308.4 (s br, PLi).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = -270.5 (d, $^1J_{\text{PH}} = 201.3$ Hz, PH), -308.4 (s br, PLi).

$^7\text{Li}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm] = 4.5 (s).

Elementaranalyse:

ber. [%] für $\text{C}_{56}\text{H}_{138}\text{Li}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Si}_8$ (**17**): **C** 48.53, **H** 10.18.

gef. [%] für $\text{C}_{56}\text{H}_{138}\text{Li}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Si}_8$ (**17**): **C** 47.16, **H** 9.12.

7 Kristallstrukturanalyse

7.1 Allgemeines

Die Kristallstrukturanalyse wurde durch die Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an geeigneten Einkristallen der erhaltenen Verbindungen durchgeführt. Die Messdaten wurden mit den Flächendetektoren IPDS 2T des Herstellers STOE, sowie an einem Flächendetektorsystem D8 QUEST der Firma BRUKER-AXS und einem Flächendetektorsystem IPDS von STOE erhalten. Der Flächendetektoren IPDS 2T arbeitet mit einer Molybdänstrahlungsquelle (Wellenlänge der Mo-K-Strahlung = 71.03 pm) sowie nachgeschaltetem Graphitmonochromator, und die Kristalle wurden mit perfluoriertem Öl auf einem Glasfaden am Goniometerkopf angebracht.

Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit den Programmen SHELXS-97^[142], SHELXL-97^[143], XSTEP32^[144] sowie WINGX^[145]. Alle erhaltenen Strukturdaten wurden verfeinert und die H-Atome organischer Substituenten auf idealisierte Positionen berechnet, sofern nichts anderes vermerkt. Selbiges gilt ferner alle Nichtwasserstoffatome.

Zur Illustration der Kristallstrukturen wurde das Programm DIAMOND 3^[65] verwendet, wobei auf die Darstellung kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet wurde.

7.2 Kristallstrukturdaten

7.2.1 $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ (**1**)

Verbindung **1** kristallisiert aus Toluol in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle.

Formel	$\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Si}_6$
Molekulargewicht [g/mol]	640.45
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	$a = 9.7595(7)$ $b = 9.8538(6)$ $c = 16.3331(10)$ $\alpha = 87.132(5)$ $\beta = 89.782(5)$ $\gamma = 59.822(5)$ $V = 1355.73(16)$
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.569
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.266
Messbereiche 2θ	5.3-50.5°
Zahl der Reflexe	7082
Unabhängige Reflexe	2781 ($R_{\text{int}} = 0.0678$)
Verfeinerte Parameter	222
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0625
wR_2 (alle Reflexe)	0.1895
GOOF	1.078
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.826/-0.595
CCDC-Referenznummer	927572

7.2.2 [Bi₂{(SiMe₂)₂O}₃] (2)

Verbindung **2** kristallisiert aus Toluol in Form farbloser, rechteckiger Kristalle.

Formel	C ₁₂ H ₃₆ Bi ₂ O ₃ Si ₆
Molekulargewicht [g/mol]	814.89
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Formeleinheit pro Elementarzelle	8
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 17.0375(8) b = 9.8178(4) c = 33.0368(16) α = 90 β = 97.4204(14) γ = 90 V = 5479.8(4)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.976
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	13.098
Messbereiche 2 θ	4.8-51.0°
Zahl der Reflexe	19377
Unabhängige Reflexe	5086 (<i>R</i> _{int} = 0.0224)
Verfeinerte Parameter	220
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0176
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0324
GOOF	1.105
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.907/-0.738
CCDC-Referenznummer	927573

7.2.3 $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**3**)

Verbindung **3** kristallisiert aus THF in Form gelber, stäbchenförmiger Kristalle.

Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_{13}\text{P}_2\text{Si}_6\text{W}_2$
Molekulargewicht [g/mol]	1106.65
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Formeleinheit pro Elementarzelle	16
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	$a = 21.8265(6)$ $b = 28.7451(7)$ $c = 24.8951(8)$ $\alpha = 90$ $\beta = 92.062(2)$ $\gamma = 90$ $V = 15609.2(8)$
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.884
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6.209
Messbereiche 2θ	2.2-51.0°
Zahl der Reflexe	101341
Unabhängige Reflexe	29059 ($R_{\text{int}} = 0.0930$)
Verfeinerte Parameter	1724
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0366
wR_2 (alle Reflexe)	0.0718
GOOF	0.639
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	1.747/-0.735
CCDC-Referenznummer	927577

7.2.4 As₂{(SiMe₂)₂O}₃][AlEt₃]₂ (4)

Verbindung **4** kristallisiert aus Heptan in Form stäbchenförmiger Kristalle.

Formel	C ₂₄ H ₆₆ Al ₂ As ₂ O ₃ Si ₆
Molekulargewicht [g/mol]	775.10
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 11.9525(6) b = 15.6140(10) c = 22.0327(12) α = 90 β = 92.059(4) γ = 90 V = 4109.2(4)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.253
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.866
Messbereiche 2 θ	3.2-50.0°
Zahl der Reflexe	12312
Unabhängige Reflexe	6952 (<i>R</i> _{int} = 0.0516)
Verfeinerte Parameter	352
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0321
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0544
GOOF	0.647
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.368/-0.474
CCDC-Referenznummer	927574

7.2.5 [Sb₂{(SiMe₂)₂O}₃][AlEt₃]₂ (5)

Verbindung **5** kristallisiert aus Heptan in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle.

Formel	C ₂₄ H ₆₆ Al ₂ Sb ₂ O ₃ Si ₆
Molekulargewicht [g/mol]	868.78
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/m</i>
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 11.0350(6) b = 15.0990(8) c = 13.1860(7) α = 90 β = 100.416(4) γ = 90 V = 2160.8(2)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.335
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.478
Messbereiche 2 θ	3.6-53.4°
Zahl der Reflexe	23630
Unabhängige Reflexe	4755 (<i>R_{int}</i> = 0.0909)
Verfeinerte Parameter	256
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0365
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0851
GOOF	0.843
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	1.258/-1.590
CCDC-Referenznummer	927575

7.2.6 [Sb₂{(SiMe₂)₂O}₃][GaEt₃]₂ (6)

Verbindung **6** kristallisiert aus Heptan in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle.

Formel	C ₂₄ H ₆₆ Ga ₂ Sb ₂ O ₃ Si ₆
Molekulargewicht [g/mol]	954.26
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/m</i>
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 11.0000(6) b = 15.1229(6) c = 13.1312(7) α = 90 β = 100.469(4) γ = 90 V = 2148.04(19)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.475
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.674
Messbereiche 2 θ	3.2-53.4°
Zahl der Reflexe	26626
Unabhängige Reflexe	4722 (<i>R_{int}</i> = 0.0605)
Verfeinerte Parameter	256
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0272
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0572
GOOF	0.854
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.858/-0.919
CCDC-Referenznummer	927576

7.2.7 [As₄{(SiMe₂)₂O}₆] (7)

Verbindung **7** kristallisiert aus einem Gemisch von Benzol/ Benzoltrifluorid/ THF in Form farbloser Kristalle.

Formel	C ₂₄ H ₇₂ As ₄ O ₆ Si ₁₂
Molekulargewicht [g/mol]	1093.54
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P2₁/n</i>
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 11.1586(4) b = 20.6394(7) c = 12.6863(6) α = 90 β = 110.394(3) γ = 90 V = 2738.60(19)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.421
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.716
Messbereiche 2 θ	3.9-53.5°
Zahl der Reflexe	20724
Unabhängige Reflexe	5785 (<i>R_{int}</i> = 0.0584)
Verfeinerte Parameter	247
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0239
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0569
GOOF	0.957
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.400/-0.635
CCDC-Referenznummer	927578

7.2.8 [As₂{(SiMe₂)₂O}₃][Na{Al(OC(CF₃)₃)₄}]₂ (8)

Verbindung **8** kristallisiert aus Benzol/ Benzoltrifluorid in Form farbloser stäbchenförmiger Kristalle.

Formel	C ₄₄ H ₃₆ Al ₂ As ₂ F ₇₂ Na ₂ O ₁₁ Si ₆
Molekulargewicht [g/mol]	2526.93
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 15.9017(3) b = 21.2712(5) c = 25.4499(6) α = 90 β = 90 γ = 90 V = 8608.4(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.950
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.096
Messbereiche 2 θ	3.0-53.7°
Zahl der Reflexe	30914
Unabhängige Reflexe	17533 (<i>R</i> _{int} = 0.0321)
Verfeinerte Parameter	1308
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0381
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0808
GOOF	0.943
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.607/-0.532
CCDC-Referenznummer	927579

7.2.9 [As₂{(SiPr₂)₂O}₂]₂ (9)

Verbindung **9** kristallisiert aus Heptan in Form farbloser Kristalle.

Formel	C ₂₄ H ₅₆ As ₂ O ₂ Si ₄
Molekulargewicht [g/mol]	638.89
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 20.8167(17) b = 8.1706(5) c = 19.8635(16) α = 90 β = 103.506(6) γ = 90 V = 3285.1(4)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.292
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.199
Messbereiche 2 θ	4.02-53.4°
Zahl der Reflexe	13609
Unabhängige Reflexe	3469 (<i>R</i> _{int} = 0.0924)
Verfeinerte Parameter	153
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0320
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0721
GOOF	0.778
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.779/-0.810
CCDC-Referenznummer	953735

7.2.10 As₆{(SiPr₂)₂O}₃] (10)

Verbindung **10** kristallisiert aus Pentan in Form farbloser stäbchenförmiger Kristalle.

Formel	C ₃₆ H ₈₄ As ₆ O ₃ Si ₆
Molekulargewicht [g/mol]	1183.09
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 12.2832(8) b = 13.4461(8) c = 17.2497(10) α = 71.972(5) β = 79.948(5) γ = 86.187(5) V = 2667.3(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.473
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3.883
Messbereiche 2 θ	3.18-53.5°
Zahl der Reflexe	6223
Unabhängige Reflexe	5677 ($R_{int} = 0.0224$)
Verfeinerte Parameter	496
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0327
wR_2 (alle Reflexe)	0.0750
GOOF	0.842
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.377/-0.416
CCDC-Referenznummer	953736

7.2.11 $[\text{P}_2\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{SiPr}_2\}]$ (11)

Verbindung **11** kristallisiert aus Toluol in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle.

Formel	$\text{C}_{30}\text{H}_{70}\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_5$
Molekulargewicht [g/mol]	665.42
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2/c$
Formeleinheit pro Elementarzelle	8
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	$a = 26.1380$ $b = 10.7670$ $c = 28.1040$ $\alpha = 90$ $\beta = 93.45$ $\gamma = 90$ $V = 7894.9$
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.119
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.286
Messbereiche 2θ	4.10-44.00
Zahl der Reflexe	78012
Unabhängige Reflexe	9690 ($R_{\text{int}} = 0.0454$)
Verfeinerte Parameter	786
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.1250
wR_2 (alle Reflexe)	0.2639
GOOF	1.292
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	2.140/-0.651

7.2.12 [P₂{(SiⁱPr₂)₂O}₂{Si₂Me₄}] (12)

Verbindung **12** kristallisiert aus Toluol in Form farbloser, rhomboedrischer Kristalle.

Formel	C ₂₈ H ₆₈ O ₂ P ₂ Si ₆
Molekulargewicht [g/mol]	667.30
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>C2/c</i>
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 18.5875(8) b = 10.5886(4) c = 20.5772(9) α = 90 β = 98.434(4) γ = 90 V = 4006.1(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.106
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.310
Messbereiche 2 θ	4.0-53.54°
Zahl der Reflexe	17854
Unabhängige Reflexe	4242 (<i>R</i> _{int} = 0.2029)
Verfeinerte Parameter	182
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0366
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1152
GOOF	1.158
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.686/-0.634

7.2.13 $[[P_2\{(SiPr_2)_2O\}_2\{PtBu\}]]$ (13)

Verbindung **13** kristallisiert aus Heptan in Form farbloser, hexagonal prismatischer Kristalle.

Formel	$C_{28}H_{65}O_2P_3Si_4$
Molekulargewicht [g/mol]	639.08
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 21.2114(5) b = 10.4374(2) c = 18.3943(5) $\alpha = 90$ $\beta = 112.400(2)$ $\gamma = 90$ V = 3765.07(15)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.127
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.308
Messbereiche 2 θ	4.16-53,64°
Zahl der Reflexe	28260
Unabhängige Reflexe	7961 ($R_{int} = 0.0666$)
Verfeinerte Parameter	367
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0375
wR_2 (alle Reflexe)	0.0931
GOOF	1.087
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.429/-0.390

7.2.14 $[\text{P}_2\{(\text{SiPr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PNEt}_2\}]$ (**14**)

Verbindung **14** kristallisiert aus Heptan in Form gelber, stäbchenförmiger Kristalle.

Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{66}\text{NO}_2\text{P}_3\text{Si}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	654.09
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [\AA]; α, β, γ [$^\circ$]; V [\AA^3]	a = 21.3223(10) b = 10.6671(5) c = 18.7433(8) $\alpha = 90$ $\beta = 114.6370(10)$ $\gamma = 90$ V = 3875.0(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm^3]	1.121
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.301
Messbereiche 2θ	4.50-45.00
Zahl der Reflexe	19082
Unabhängige Reflexe	5051 ($R_{\text{int}} = 0.0284$)
Verfeinerte Parameter	423
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0754
wR_2 (alle Reflexe)	0.1991
GOOF	0.986
Restelektronendichte (max/min) [e/\AA^3]	1.637/-0.678

7.2.15 $[\text{P}_2\{(\text{Si}^i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PPh}^t\text{Bu}\}_2]$ (**15**) (vorläufig)

Verbindung **15** kristallisiert aus Pentan in Form farbloser, stäbchenartiger Kristalle. Aufgrund der geringen Kristallqualität ist die röntgenographische Analyse von **15** als vorläufig zu betrachten.

Formel	$\text{C}_{44}\text{H}_{84}\text{O}_2\text{P}_4\text{Si}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	881.37
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Formeleinheit pro Elementarzelle	8
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	$a = 24.570(2)$ $b = 12.3812(11)$ $c = 17.2742(15)$ $\alpha = 90$ $\beta = 96.764(2)$ $\gamma = 90$ $V = 5218.4(8)$
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.014
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.265
Messbereiche 2θ	4.28-56.65°
Zahl der Reflexe	70783
Unabhängige Reflexe	6494 ($R_{\text{int}} = 0.1724$)
Verfeinerte Parameter	256
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.1786
wR_2 (alle Reflexe)	0.3699
GOOF	1.169
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.796/-1.001

7.2.16 [{HP(Si^tBu₂)₂O}{P(SiMe₂)₂O}{Li(thf)₃}] (16)

Verbindung **17** kristallisiert aus THF in Form farbloser Kristalle.

Formel	C ₃₂ H ₇₃ LiO ₅ P ₂ Si ₄
Molekulargewicht [g/mol]	718.42
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Formeleinheit pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 12.6979(5) b = 32.0586(8) c = 11.2826(4) α = 90 β = 111.837(3) γ = 90 V = 4263.4(3)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.451
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.552
Messbereiche 2 θ	2.54-53.49
Zahl der Reflexe	38886
Unabhängige Reflexe	9002 (<i>R</i> _{int} = 0.0496)
Verfeinerte Parameter	417
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0351
<i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0843
GOOF	0.9000
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	0.445/-0.434

7.2.17 [{HP(Si^tBu₂)₂O}{P(SiMe₂)₂O}{Li(dme)₂}]₂ (17) (vorläufig)

Verbindung **16** kristallisiert aus Toluol in Form farbloser Kristalle. Aufgrund der geringen Kristallqualität ist die röntgenographische Analyse von **17** als vorläufig zu betrachten.

Formel	C ₄₈ H ₁₂₀ Li ₂ O ₈ P ₄ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	1187.92
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheit pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	100
Zelldimension a, b, c [Å]; α, β, γ [°]; V [Å ³]	a = 11.2701(12) b = 13.0405(14) c = 26.341(3) α = 89.313(4) β = 87.470(4) γ = 65.838(3) V = 3528.6(7)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.004
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.280
Messbereiche 2 θ	4.19-54.35°
Zahl der Reflexe	37595
Unabhängige Reflexe	14935 ($R_{\text{int}} = 0.0561$)
Verfeinerte Parameter	667
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.2167
wR_2 (alle Reflexe)	0.3729
GOOF	1.107
Restelektronendichte (max/min) [e/Å ³]	1.529/-1.340

8 Anhang

8.1 Abbreviationsverzeichnis

Äq	Äquivalent	
DME (dme)*	Dimethoxyethan	$\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$
E	Pnikogenatom	(P, As, Sb, Bi)
Et	Ethyl	$-\text{C}_2\text{H}_5$
<i>et al.</i>	et alii (und andere)	
<i>iPr</i>	<i>iso</i> -Propylsubstituent	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
IR	Infrarotspektroskopie	
J	Kopplungskonstante	
L	Ligand	
M	Metallatom	
Me	Methyl	$-\text{CH}_3$
MS	Massenspektroskopie	
n	Anzahl	
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
Ph	Phenyl	$-\text{C}_6\text{H}_5$
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	
OR _F	perfluorierte Alkoxygruppe	$-\text{C}(\text{CF}_3)_3$
δ	Chemische Verschiebung	
R, R'	Organischer oder Siliciumorganischer Rest	
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butylsubstituent	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
TCCA	Trichlorisocyanursäure	$\text{C}_3\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3$
THF (thf)*	Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

*Um Verwechslungen mit Elementsymbolen zu vermeiden, sind Lösemittelmoleküle innerhalb chemischer Formeln (bzw. als Liganden) klein geschrieben.

8.2 Nummerierung der Verbindungen

- 1 $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$
- 2 $[\text{Bi}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$
- 3 $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{W}(\text{CO})_5]_2$
- 4 $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$
- 5 $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{AlEt}_3]_2$
- 6 $[\text{Sb}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{GaEt}_3]_2$
- 7 $[\text{As}_4\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_6]$
- 8 $[\text{As}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3][\text{Na}\{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}]_2$
- 9 $[\text{As}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2]$
- 10 $\text{As}_6\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_3]$
- 11 $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Si}i\text{Pr}_2\}]$
- 12 $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{Si}_2\text{Me}_4\}]$
- 13 $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PtBu}\}]$
- 14 $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PNEt}_2\}]$
- 15 $[\text{P}_2\{(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{O}\}_2\{\text{PPh}t\text{Bu}\}_2]$
- 16 $[\{\text{HP}(\text{Si}i\text{Bu}_2)_2\text{O}\}\{\text{P}(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}\{\text{Li}(\text{thf})_3\}]$
- 17 $[\{\text{HP}(\text{Si}i\text{Bu}_2)_2\text{O}\}\{\text{P}(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}\{\text{Li}(\text{dme})_2\}]_2$

9 Literaturverzeichnis

- [1] A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter & Co., 10785 Berlin, **2007**.
- [2] F. Challenger, *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society*, The Royal Society Vol 7; No. 19, **1950**.
- [3] Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), *The 2007 OECD List of High Production Volume Chemicals*, Paris, **2009**.
- [4] A. Buser, Doktorarbeit, ETH Zürich, **2013**.
- [5] L. Xu, Y. Shi, T. Wang, Z. Dong, W. Su, Y. Cai, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 11718–11726.
- [6] V. E. Meyers, H. D. García, T. S. McMullin, J. M. Tobin, J. T. James, *Inhal. Toxicol.* **2013**, *25*, 735–746.
- [7] A. Tsigonia, A. Lagoudi, S. Chandrinou, A. Linos, N. Evlogias, E. C. Alexopoulos, *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, *7*, 314–324.
- [8] L. Mittal, K., A. Pizzi, *Handbook of Sealant Technology*, CRC Press, **2009**.
- [9] H.-H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner, *Ullmanns's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [10] J. S. Ritch, T. Chivers, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 4694–4697.
- [11] A. G. Sharpe, C. E. Housecroft, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, **2001**.
- [12] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *61*(3), 275–311.
- [13] F. Weinhold, R. West, *Organometallics* **2011**, *30*, 5815–5824.
- [14] A. Decken, J. Passmore, X. Wang, *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 2839–2843.
- [15] M. Ouchi, Y. Inoue, T. Kanzaki, T. Hakushi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 887–888.
- [16] H. J. Emeléus, M. Onyszchuk, *J. Chem. Soc.* **1958**, 604–609.
- [17] R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *604*, 761–764.
- [18] S. Grabowsky, M. F. Hesse, C. Paulmann, P. Luger, J. Beckmann, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4384–4393.
- [19] F. H. Allen, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *58*, 380–388.
- [20] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *264*, 119–126.

- [21] A. I. Gusev, M. G. Los', Y. M. Varazhkin, M. M. Morgunova, D. Y. Zhinkin, *J. Struct. Chem.* **1976**, *17*, 378–379.
- [22] A. Spielberger, P. Gspaltl, H. Siegl, E. Hengge, K. Gruber, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, 241–246.
- [23] F. Weinhold, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5762–5767.
- [24] R. J. Gillespie, E. A. Robinson, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 396–407.
- [25] J. Passmore, J. M. Rautiainen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 6002–6010.
- [26] A. R. Al Derzi, A. Gregusova, K. Runge, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem.* **2008**, *108*, 2088–2096.
- [27] H. Oberhammer, E. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7241–7244.
- [28] Y. Mo, Y. Zhang, J. Gao, N. York, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5737–5742.
- [29] S. Shambayati, S. L. Schreiber, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697–703.
- [30] R. J. Gillespie, S. A. Johnson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3031–3039.
- [31] G. V. Gibbs, J. W. Downs, J. Boisen, *J. Rev. Miner.* **1994**, *B44*, 4771.
- [32] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [33] A. Kracke, Doktorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), **2010**.
- [34] C. Bimboes, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2011**.
- [35] C. von Hänisch, O. Hampe, F. Weigend, S. Stahl, *Angew. Chemie* **2007**, *119*, 4859–4863.
- [36] M. M. Levitskii, A. L. Buchachenko, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 1367–1378.
- [37] H. Schmidbaur, F. Schindler, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 2178–2186.
- [38] D. W. von Gudenberg, H. Kang, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1719–1724.
- [39] A. Voigt, R. Murugavel, E. Parisini, H. W. Roesky, *Angew. Chemie* **1996**, *108*, 823–825.
- [40] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183–189.
- [41] W. Malisch, D. Schumacher, B. Schmiedeskamp, H. Jehle, D. Eisner, W. W. Schoeller, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2133–2138.
- [42] A. Mazzah, A. Haoudi-Mazzah, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *604*, 93–103.
- [43] Y. Abe, I. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 466–469.

- [44] A. Haoudi-Mazzah, A. Mazzah, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 857–862.
- [45] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, D. M. Salter, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *355*, 9682–9683.
- [46] W. Malisch, R. Lankat, S. Schmitzer, J. Reising, *J. Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5701–5702.
- [47] S. S. Al-juaid, N. H. Buttrus, C. Eabom, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, 287–295.
- [48] P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147–262.
- [49] P. Jutzi, M. Schneider, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1996**, *15*, 2842–2844.
- [50] P. Jutzi, M. Schneider, H. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **1997**, *4*, 5377–5380.
- [51] U. Siemeling, R. Krallmann, P. Jutzi, B. Neumann, H. Stammler, *Monatsh. Chem.* **1994**, *586*, 579–586.
- [52] A. N. Bilyachenko, M. S. Dronova, A. A. Korlyukov, M. M. Levitsky, M. Y. Antipin, B. G. Zavin, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, *60*, 1762–1765.
- [53] A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov, M. M. Levitsky, M. Y. Antipin, B. G. Zavin, *Russ. Chem. Bull.* **2007**, *56*, 543–545.
- [54] A. Voigt, M. G. Walawalkar, R. Murugavel, H. W. Roesky, E. Parisini, P. Lubini, *Angew. Chemie* **1997**, *20*, 2313–2315.
- [55] N. V. Sergienko, A. A. Korlyukov, V. D. Myakushev, M. Y. Antipin, *Zav, Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 2258–2265.
- [56] V. A. Igonin, O. I. Shchegolikhina, S. V. Lindeman, M. M. Levitsky, Y. T. Struchkov, A. A. Zhdanov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *423*, 351–360.
- [57] R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 675–683.
- [58] N. V. Sergienko, N. V. Cherkun, V. D. Myakushev, A. A. Korlyukov, B. G. Zavin, *Russ. Chem. Bull.* **2010**, *59*, 1369–1375.
- [59] C. von Hänisch, F. Weigend, O. Hampe, S. Stahl, *Chemistry* **2009**, *15*, 9642–9646.
- [60] C. Bimbös, M. Jost, C. von Hänisch, K. Harms, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4645–4653.
- [61] C. von Hänisch, S. Stahl, *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 2360–2363.
- [62] A. Kracke, C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3374–3380.

- [63] P. Kopecky, C. von Hänisch, F. Weigend, A. Kracke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 258–265.
- [64] Cambridgesoft Corporation, *Chemical Structure Drawing Standard*, ChemDrawUltra Version 12.0, Cambridge, **2007**.
- [65] K. Brandenburg, *Crystal and Molecular Structure Visualization Programm*, Diamond Version 3.2c, Bonn, **1997**.
- [66] K. Hassler, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 246, 31–33.
- [67] K. Hassler, S. Seidl, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 347, 27–31.
- [68] G. M. Kollegger, H. Siegl, K. Hassler, K. Gruber, *Organometallics* **1996**, 15, 4337–4338.
- [69] M. A. Murcko, *J. Mol. Struct.* **1987**, 169, 355–365.
- [70] V. W. Kutzelnigg, *Angew. Chemie* **1984**, 96, 262–286.
- [71] C. A. Coulson, Valence, *Oxford University Press*, London, **1952**.
- [72] C. Fish, M. Green, J. C. Jeffery, R. J. Kilby, J. M. Lynam, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russell, C. E. Willans, *Angew. Chemie* **2006**, 118, 6837–6841.
- [73] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1995**, 51, 1152–1155.
- [74] C. J. Carmalt, J. W. Steed, *Polyhedron* **2000**, 19, 1639–1642.
- [75] A. Sladek, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 565–567.
- [76] J. Harjuoja, T. Hatanpää, M. Vehkamäki, S. Väyrynen, M. Putkonen, L. Niinistö, M. Ritala, M. Leskelä, E. Rauhala, *Chem. Vap. Depos.* **2005**, 11, 362–367.
- [77] U. Winkler, M. Schieck, H. Pritzkow, M. Driess, I. Hyla-Kryspin, H. Lange, R. Gleiter, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 874–880.
- [78] H. J. Breunig, M. Jönsson, R. Rösler, E. Lork, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 608, 60–62.
- [79] C. v. Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 45, 1414–1416.
- [80] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2002**, 2793–2795.
- [81] K. Balasubramanian, Y. S. Chung, W. S. Glaunsinger, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 8859–8869.
- [82] N. Burford, Y. Carpenter, E. Conrad, C. D. L. Saunders, in *Biol. Chem. Arsenic, Antimony Bismuth* (Ed.: S. Hongzhe), **2011**, pp. 1–17.
- [83] E. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, 563–594.
- [84] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chemistry* **2009**, 15, 186–97.

- [85] M. Matar, A. Kuczkowski, U. Keßler, S. Schulz, U. Flörke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2472–2476.
- [86] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P. R. Schreiner, **2002**, 3, 1408–1419.
- [87] K. C. H. Lange, T. Klapötke, in *Chem. Org. Arsenic, Antimony Bismuth* (Ed.: S. Patai), John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, **1994**, pp. 315–366.
- [88] C. J. Carmalt, N. C. Norman, in *Chem. Arsenic, Antimony Bismuth Compd.* (Ed.: N.C. Norman), Blakie Academic And Professional, London, **1998**, pp. 1–38.
- [89] G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2003–2013.
- [90] T. A. McCampbell, B. A. Kinkel, S. M. Miller, M. L. Helm, *J. Chem. Crystallogr.* **2006**, 36, 271–275.
- [91] A. Cotton, W. Brian, *Inorg. Chem.* **1981**, 12, 4440–4442.
- [92] U. Vogel, K.-C. Schwan, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2062–2065.
- [93] A. Haaland, *Angew. Chemie* **1989**, 101, 1017–1032.
- [94] J. A. L. Cooke, H. Rahbarnoohi, A. T. McPhail, R. L. Wells, *Polyhedr* **1996**, 15, 3033–3044.
- [95] R. L. Wells, E. E. Foos, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, P. S. White, *Organometallics* **1998**, 3, 2869–2875.
- [96] S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **1999**, 18, 315–319.
- [97] R. A. Baldwin, E. E. Foos, R. L. Wells, P. S. White, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, 15, 5035–5038.
- [98] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, 18, 244–251.
- [99] R. L. Wells, E. E. Foos, P. S. White, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1997**, 16, 4771–4775.
- [100] S. Schulz, M. Nieger, **1999**, 315–319.
- [101] S. Schulz, G. D. Str, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 1–37.
- [102] S. Schulz, A. Kuczkowski, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 604, 202–207.
- [103] S. Schulz, M. Nieger, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2000**, 639–642.
- [104] V. Jonas, G. Frenking, *J. Chem. Soc.* **1994**, 1489–1490.
- [105] J. L. Gay-Lussac, J. L. Thénard, *Mem. Phys. Chim. la Soc. d’Arcueil* **1809**, 2, 210.
- [106] C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Polyhedron* **1993**, 12, 1829–1848.
- [107] M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 1–34.
- [108] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 15, 207–237.

- [109] A. Belforte, F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, D. Vitali, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1504–1508.
- [110] C. von Hänisch, B. Rolli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1987–1990.
- [111] H. Plenio, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3363–3384.
- [112] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, 15, 3776–3778.
- [113] C. von Hänisch, S. Stahl, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2780–2783.
- [114] J. B. G. Gluyas, C. Burschka, S. Dörrich, J. Vallet, H. Gronemeyer, R. Tacke, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 6914–6929.
- [115] N. Wiberg, S. K. Vasisht, G. Fischer, P. Mayer, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2004**, 630, 1823–1828.
- [116] W. Ando, M. Kako, T. Akasaka, S. Nagaset, *Organometallics* **1993**, 12, 1514–1522.
- [117] G. Engelhardt, H. Jancke, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 293–300.
- [118] R. P. Tun, N. M. Comerlato, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chemie* **1992**, 104, 1251–1252.
- [119] N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, *Angew. Chemie* **2005**, 117, 963–966.
- [120] H. Watanabe, Y. Sekiguchi, H. Ohmori, M. Nishiyama, M. Sugo, M. Yoshikawa, N. Hirai, Y. Kanuma, T. Adachi, M. Makino, K. Sakata, K. Kobayashi, T. Kudo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1772–1793.
- [121] H. R. Cragg, R. D. Lane, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 153–157.
- [122] V. Cappello, J. Baumgartner, A. Dransfeld, M. Flock, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006, 2393–2405.
- [123] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, 313, 1276–1279.
- [124] M. Driess, M. Reisgys, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1886–1890.
- [125] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, B 25, 125–135.
- [126] G. Tekautz, J. Baumgartner, A. Dransfeld, K. Hassler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 4071–4077.
- [127] A. Hildebrand, I. Sárosi, P. Lönnecke, L. Silaghi-Dumitrescu, M. B. Sárosi, I. Silaghi-Dumitrescu, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 7729–36.
- [128] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chemie* **1966**, 8, 413–447.

- [129] D. Schmidt-Bäse, U. Klingenbiel, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1989**, 44(4), 395–401.
- [130] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 213–229.
- [131] C. von Hänisch, *Cambridge Crystallogr. Data Cent.* **2004**, Private Communication, CCDC 154239.
- [132] C. von Hänisch, S. Traut, S. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2199–2204.
- [133] Bruker BioSpin, *Next Generation NMR Software*, TopSpin 3.0, Rheinstetten, **2009**.
- [134] MestreLab, *NMR Processing, Analysis and Simulation*, MestreNova Version 6.0.2, Santiago, **2009**.
- [135] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490–502.
- [136] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevalli, R. Mösele, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, 9, 2959–2964.
- [137] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 96–101.
- [138] G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 677, 9–22.
- [139] H. J. Breunig, E. Lork, O. Moldovan, R. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1397–1402.
- [140] G. Becker, H. Freudenblum, O. Mundt, M. Reti, M. Sachs, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [141] D. Hobuß, A. Baro, K. V. Axenov, S. Laschat, W. Frey, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 384–392.
- [142] G. M. Sheldrick, *ShelXS-97*, Program For Crystal Structure Solution, Göttingen, **1997**.
- [143] G. M. Sheldrick, *ShelXL-97*, Program For Crystal Structure Solution, Göttingen, **1997**.
- [144] STOE + Cie GmbH, *X-Step*, XSTEP32 Revision 107, **2000**.
- [145] L. G. Farrugia, *WinGX*, Version 1.80.05, An Integrated System Of Windows Programs For The Solution, Refinement And Analysis Of Single X-Ray Diffraction Data, University of Glasgow, **1997**.
- [146] M. R. Churchill, C. H. Lake, S. L. Chao, O. T. J. Beachley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1577–1578.
- [147] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 194–201.

- [148] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, T. Cheeseman, R. J. Montgomery, Jr., J. A. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. . Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. E.; Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, V. G. Dannenberg, J. J. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, J. B. Farkas, O.; Malick, D. K. Rabuck, A. D. Raghavachari, K. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, M. Nanayakkara, A. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03*, Wallington, CT, **2004**.
- [149] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [150] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [151] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 3297–305.
- [152] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5119–5121.
- [153] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–660.
- [154] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Accounts* **1997**, 97, 119–124.
- [155] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057–1065.
- [156] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 735–746.
- [157] A. E. Reed, L. a. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899–926.
- [158] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J.

- B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Gaussian 09, Revision A; Gaussian Inc., Wallington, **2009**.
- [159] G. Becker, G. Gutekunst, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 486, 90–101.
- [160] W. Chen, R. C. S. Wong, L. Y. Goh, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1994**, 50, 998–1000.
- [161] N. C. Lloyd, H. W. Morgan, B. K. Nicholson, R. S. Ronimus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 941–944.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation verdankt ihr Entstehen der Anregung und steten Anteilnahme Herrn Professors von Hänisch. Von ihm empfang ich bei und anlässlich dieser Arbeit so viel fruchtbaren und förderlichen Beistand, dass ich es nicht nur als eine drängende Pflicht, sondern auch als ein herzliches Bedürfnis empfinde, meinem Lehrer hier meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Ferner ist es mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie den Herrn Professoren Dr. Gerhard Hilt und Dr. Andreas Seubert für die Bereitschaft, an der Prüfungskommission teilzunehmen, meinen Dank zu bekunden.

Es gebührt Dank für Ermunterung und Rat den Kollegen des Arbeitskreises Professors von Hänisch: Im Besonderen Dr. Andreas Kracke, Dr. Michael Feierabend und meinem Laborkollegen Otfried Lemp; im Allgemeinen Harald Donath, Manuel Kapitein, Kirsten Reuter, Jessica Heise, Larissa Ruth, Benjamin Ringler und Dominik Keiper, deren Ideen, Anregungen und konstruktive Kritik nicht ungewürdigt bleiben sollen.

Für die gewissenhafte Korrekturlesung und manch hilfreiche Anmerkung bin ich dankend verpflichtet, Elias Clobes, Paul Jerabek, Ursula Siepe und Katrin Schlechter hier zu nennen.

Wärmstens zu danken habe ich im Allgemeinen den Personen der Serviceabteilungen der Philipps-Universität Marburg für die pflichtgetreue Durchführung zahlreicher Messungen und im Besonderen Herrn Dr. Klaus Harms für die fruchttragende Zusammenarbeit. Nicht ungenannt bleiben sollen die vielen studentischen Helfer für ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Meine Mutter, die den Grundstein meines Weges legte und mir wohlwollende Unterstützung zu Teil werden ließ, sei meines herzlichsten Dankes versichert.

Letztlich gilt mein Dank all meinen Freunden in Marburg und im Saarland für den gutmütigen und warmherzigen Beistand. Hier seien unter anderen Katrin Schlechter, Paul Jerabek, Philippe Zimmermann, Simon Gölden und Julia Schütte hervorgehoben. Meinem Verlobten Elias Clobes sei mein Dank ausgesprochen für seine uneingeschränkte Unterstützung, und dass er immer für mich da ist.